

Über Hochfrequenzwiderstände

Von W. Graffunder

(Mit 5 Figuren)

In einer Schwebungsanordnung wird die Kapazität einer Reihe von Hochfrequenzwiderständen mit Platinwiderständen verglichen, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt sind. Sie zeigen alle erhebliche Schwankungen ihrer Kapazität, die für Präzisionsmessungen den Vergleich mit einwandfreien Metallwiderständen unentbehrlich machen.

1. Die Verwendung von Widerständen bei Hochfrequenzmessungen

Bei den meisten Hochfrequenzmessungen, die sich mit der Untersuchung des dielektrischen Verhaltens leitender Substanzen beschäftigen und die mit der Brücken- oder Schwebungsmethode ausgeführt werden, ist eine Kompensation der Leitfähigkeit des Dielektrikums notwendig. Diese Leitfähigkeitskompensation wird in der Regel so vorgenommen, daß zu dem Meßkondensator ein entsprechender Widerstand parallel geschaltet wird.

Jede Veränderung der Eigenkapazität oder Induktivität dieser Widerstände wird als Kapazitätsänderung des Dielektrikums gemessen. Die Eigenkapazität der Widerstände darf sich daher bei ihrer Einstellung um keine größeren Beträge ändern, als der Genauigkeit entspricht, mit der die Kapazitätsmessung ausgeführt werden soll. Läßt sich eine Änderung der Kapazität oder Induktivität der Widerstände bei ihrer Einstellung nicht vermeiden, so muß die Größe dieser Änderung mit der erforderlichen Genauigkeit bekannt sein, um sie als Korrektion in Rechnung setzen zu können.

Die Meßgenauigkeit ist bei den modernen Hochfrequenzmeßverfahren außerordentlich groß. Dementsprechend sind auch an die Konstanz und Reproduzierbarkeit der Kapazität von Hochfrequenzmeßwiderständen hohe Ansprüche zu stellen.

Es gibt bei Hochfrequenzmeßanordnungen zwei verschiedene Arten der Schaltung von Widerständen:

Erstens: Man schaltet sie *in Reihe* mit einer Kapazität. Diese Art der Schaltung bedeutet also den Ersatz eines mit Verlust behafteten Kondensators durch eine Kapazität mit

Vorschaltwiderstand. Ein Beispiel dieser Schaltungsart finden wir in der von Wien¹⁾ angegebenen Baretteranordnung. Die für diese Verwendungszwecke in Frage kommenden Widerstände sind in der Regel *klein* (Größenordnung 0,1 bis 100 Ω). Der Spannungsabfall längs des Widerstandes wird also ebenfalls klein sein. Ihre Wirkung in der Schaltung ist in erster Linie bedingt durch die Größe ihres induktiven und Ohmschen Widerstandes, erst in zweiter Linie durch die Größe ihrer Kapazität. Sie wurden von Wien²⁾ eingehend untersucht und beschrieben.

Die zweite Art der Schaltung von Widerständen in Hochfrequenzanordnungen besteht in der *Parallelschaltung* mit einer Kapazität. Sie bietet den Vorteil, den Leitungs- und Verschiebungsstrom unmittelbar trennen zu können.³⁾ Für diese Schaltungsart kommen im wesentlichen *hochohmige* Widerstände in Frage ($> 10^3 \Omega$); ihre Wirkung ist in erster Linie bedingt durch die Größe ihrer Kapazität und ihres Ohmschen Widerstandes, erst in zweiter Linie durch ihre Induktivität.

In der Literatur sind zahlreiche Arten solcher hochohmigen Widerstände mit konstanter Kapazität und Selbstinduktion angegeben. Am häufigsten wurden Flüssigkeitswiderstände benutzt [z. B. Nernst⁴⁾, sowie Skancke und Schreiner⁵⁾ u. v. a.]. Andere Versuche wurden mit Graphitstrichen, mit in Salzlösung getauchten Seidenfäden⁶⁾ sowie mit den handelsüblichen Silit- und Dralowidwiderständen unternommen. Ebenso wurden zwei antiparallel geschaltete Elektronenröhren als variabler Widerstand bis herab zu einem Widerstandswert von einigen tausend Ohm verwendet.⁷⁾ Auch Drahtwiderstände eignen sich nach dem Wicklungsverfahren von Jungersblut⁸⁾ für diese Zwecke. Hierbei lassen sich allerdings erhebliche Induktivitäten nicht vermeiden.

2. Die Versuchsanordnung zur experimentellen Untersuchung der Hochfrequenzwiderstände

Zur experimentellen Untersuchung der Hochfrequenzwiderstände wurde eine Schwebungsmethode verwendet, mit der die

1) M. Wien, Phys. Ztschr. **31**. S. 793. 1931.

2) M. Wien, Ztschr. f. Hochfrequenztechn. **37**. S. 169. 1931.

3) Vgl. z. B. W. Graffunder u. R. Weber, Ann. d. Phys. [5] **9**. S. 887. 1931.

4) Z. B. W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chemie **14**. S. 622. 1894.

5) R. Skancke u. E. Schreiner, Phys. Ztschr. **28**. S. 597. 1927.

6) M. Jezewski, Phys. Ztschr. **34**. S. 88. 1933.

7) W. Graffunder u. R. Weber, a. a. O.

8) A. Jungersblut, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. [3] **13**. 1932.

Kapazitätsunterschiede der Widerstände mit großer Genauigkeit gemessen werden konnten. Die Versuchsanordnung war ähnlich wie die früher¹⁾ zur Messung der Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten benutzte Anordnung.

Durch einen piezoelektrisch stabilisierten Überlagerungskreis, die Anwendung sekundärer Schwebungen mit dem Ton einer elektromagnetisch erregten Stimmgabel und die gleichzeitige Hörbar- und Sichtbarmachung derselben wurde die Empfindlichkeit der Anordnung erheblich vergrößert.

Bei dem Aufbau der Apparatur wurde auf möglichst vollkommene Symmetrie der Leitungen, die von dem Umschalter zu den zu vergleichenden Widerständen führten, geachtet.

Das Meßverfahren möge an der Fig. 1, die einen schematischen Ausschnitt aus der Schwebungsanordnung darstellt,

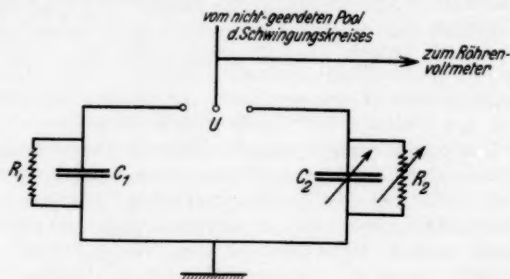


Fig. 1. Teil der Schaltung

beschrieben werden. U ist ein einpoliger Umschalter, mit dem entweder die Kombination R_1, C_1 oder R_2, C_2 angeschaltet und dem Kondensator des Schwingungskreises parallel gelegt werden konnte. Der zu untersuchende Widerstand lag an der Stelle R_1 , parallel hierzu der kleine Blockkondensator C_1 , der nur den Zweck hatte, die Gesamtkapazität in den Meßbereich des Drehkondensators C_2 zu bringen.

Als Meßkondensator fand ein Präzisionsdrehkondensator von Spindler und Hoyer²⁾ Verwendung. Parallel zu dem Kondensator lag der regulierbare Flüssigkeitswiderstand R_2 . Die beiden großflächigen Kupferelektroden, die ihm den Strom

1) W. Graffunder u. R. Weber, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 887. 1931.

2) Vgl. H. Geiger u. K. Scheel, Handb. d. Phys. 16. S. 476; ferner E. Giebe u. G. Zickner, Ztschr. f. Instrkde. 53. S. 1, 49, 97. 1933.

zuführten, befanden sich in zwei kugeligen Glasgefäßen von etwa 4 cm Durchmesser. Beide Glasgefäße waren durch einen Fahrradventilschlauch von etwa 3 cm Länge miteinander verbunden. Der dünne Gummischlauch ließ sich durch zwei Backen aus Isoliermaterial mit einer Mikrometerschraube mehr oder weniger zusammenpressen. Dadurch konnte der wirk-same Querschnitt des Widerstandes in weiten Grenzen reguliert werden. Als Widerstandsflüssigkeit diente 12%ige Schwefelsäure, ausnahmsweise zu Messungen hoher Widerstände auch 0,5%ige Schwefelsäure. Die Flüssigkeit konnte während der Messung durch den Widerstand hindurchströmen.¹⁾ Auf diese Weise wurde eine Erwärmung des Elektrolyten bei starker Belastung vermieden.

Die Kapazitätsänderung des wassergefüllten Widerstandes war außerordentlich klein und betrug in dem gesamten Regulierbereich (9 Umdrehungen der Mikrometerschraube) weniger als 0,05 cm.

Es ist jedoch zu bemerken, daß die Kapazität eines wassergefüllten Flüssigkeitswiderstandes wegen seiner Polarisationskapazität keineswegs mit der Kapazität übereinstimmt, die er bei Füllung mit einem Elektrolyten besitzt.

Die Kapazitätsänderung des Flüssigkeitswiderstandes wurde durch Vergleich mit zahlreichen Normalwiderständen bestimmt, die an derselben Stelle der Versuchsanordnung angeschaltet wurden, die später die zu untersuchenden Widerstände einnehmen sollten. Auf diese Weise waren Fehler durch verbleibende geringe Unsymmetrien der Leitungen zwischen U und C_1 bzw. C_2 sowie ferner die Fehler durch die Selbstinduktion der Verbindungsleitungen zwischen C und R ausgeschaltet. Der Einfluß der Eigeninduktivität der zu messenden Widerstände wurde rechnerisch ermittelt. Die hierdurch entstehenden Korrekturen waren aber in der Regel gegen die bei den meisten Widerständen beobachteten Kapazitätsänderungen zu vernachlässigen.

Die Elektronenröhre, die zur Schwingungserzeugung diente, war so ausgewählt, daß die Apparatur auch bei starker Dämpfung noch schwingfähig blieb. Die Intensität der Schwingungen konnte bei allen in Frage kommenden Dämpfungen sehr klein gehalten werden, so daß Schwierigkeiten, die durch Erwärmung der zu untersuchenden Widerstände entstehen könnten, vermieden wurden. Eine sehr geeignete Röhre für diese Zwecke ist die Doppelschirmgitterröhre

1) W. Graffunder u. R. Weber, *Ann. d. Phys.* [5] 9. S. 887. 1931.

RES 664d. Ihre Steilheit beträgt $S = 3,5 \text{ mA/Volt}$, der Durchgriff $D = 1,2\%$. Trotzdem sie nie voll belastet wurde, ergab sie noch Schwingungen bei einem Dämpfungswiderstand von etwa 500 Ohm.

Die meisten Schwierigkeiten bereitete die Herstellung einwandfreier Vergleichswiderstände. Es kommen hierfür nur metallische Widerstände in Frage, bei denen durchaus reproduzierbare Verhältnisse vorliegen. Drahtwiderstände sind nicht verwendbar, da sie sich für wesentlich verschiedene Ohmzahlen nicht mit gleicher Selbstinduktion herstellen lassen. Wird jedoch eine dünne Metallschicht beispielsweise durch Kathodenerstäubung auf eine isolierende Unterlage aufgebracht, so läßt sich jeder gewünschte Widerstand erzielen, wobei außerdem infolge der flächenhaften Form des leitenden Stoffes die Selbstinduktion sehr gering bleibt und von dem Widerstandswert unabhängig ist. Solche Widerstände haben zudem den Vorzug erheblicher Belastbarkeit und zeigen nach anfänglicher Alterung auch große zeitliche Konstanz.

3. Die Herstellung von Hochfrequenzwiderständen durch Kathodenerstäubung

Zur Herstellung der Widerstände wurden Glasplatten der Größe $13 \times 55 \text{ mm}$ verwendet, die vor der Bestäubung in Chromschwefelsäure sorgfältig gereinigt wurden. Die Bestäubung erfolgte in einer fettfreien Apparatur (Pizeindichtung, Kühlung mit flüssiger Luft) bei möglichst hohem Vakuum ($< 1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$) und geringer Stromstärke (3–5 mA, 6000 Volt, gleichgerichteter Wechselstrom).

Je nach der Dicke der zu erreichenden Schicht dauerte die Bestäubung 8–20 Min. Die Glasplättchen lagen hierbei am Rande eines großen kreisförmigen Aluminiumdrehtisches, der während der Bestäubung durch ein magnetisches Drehfeld in Rotation gehalten wurde. Infolge der Bewegung der Plättchen während der Bestäubung und durch die Verwendung einer großen Kathode (Platinscheibe von 10 cm Durchmesser) ergaben sich einigermaßen gleichmäßig bestäubte Plättchen. Sie hatten in Durchsicht eine neutralgraue Farbe. Gelegentliche Braunfärbung bei ungenügendem Vakuum ist nach Newman¹⁾ auf die Zersetzung vorhandener Kohlenstoffverbindungen zurückzuführen. Derartige Plättchen wurden nicht verwendet. Wie man den Messungen von Braunsfurth²⁾ entnehmen kann, betrug die Dicke der Platinschicht auf den Plättchen

1) F. H. Newman, Phil. Mag. [7] 14. S. 1047. 1932.

2) G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 385. 1931.

19 bis $45 \cdot 10^{-8}$ cm, lag also zum Teil in dem Bereich unterhalb der kritischen Schichtdicke von etwa $20 \cdot 10^{-8}$ cm.

Nach der Bestäubung wurden die Glasplättchen mit Messingklammern versehen, wie sie Fig. 2 zeigt. Durch die

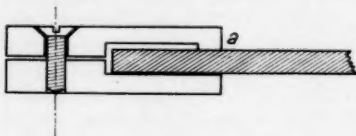


Fig. 2. Fassung der Widerstände

Konstruktion der Klammern war gewährleistet, daß der Kontakt mit der Platinschicht am vorderen Ende der Klammer bei *a* erfolgte, damit die wirksame Länge der Widerstände überall gleich und das Auftreten von Kapa-

zitäten zwischen Messingklammer und Platinschicht unmöglich war. Mehrere Lagen Stanniol zwischen der Klammer und dem Glasplättchen ergaben sicheren Kontakt mit der Platinschicht.

Da auf die Kapazität eines Leiters nicht nur seine Form und Lage, sondern auch der Potentialverlauf längs des Leiters von Einfluß ist, wurde der Verlauf der Potentialkurve durch Abtasten mit einer Nadelsonde in einer Kompensationsschaltung gemessen. Die stets genau reproduzierbare Potentialkurve lieferte durch eventuellen ungeradlinigen Verlauf nicht nur Aufschluß über die Inhomogenität der Bestäubung, sondern durch das Auftreten von Potentialsprüngen an den Enden auch über Fehler und Übergangswiderstände der Einspannung.

Nur Widerstände mit geradlinigem Potentialabfall fanden Verwendung. Etwa 80% der bestäubten Plättchen mußten wegen ungeradlinigen Potentialverlaufs verworfen werden, was größtenteils auf die schlechte Qualität des benutzten Glases zurückzuführen sein dürfte.¹⁾ Versuche mit Plättchen aus geschliffenem Spiegelglas sind noch nicht abgeschlossen.

Unmittelbar nach der Messung der Potentialkurve wurden die brauchbaren Widerstände mit reiner alkoholischer Schellacklösung überzogen. Sie waren alsdann gegen Berührung unempfindlich. Die Größe des Widerstandes wurde durch das Lackieren nicht geändert. Bei einigen Widerständen wurde die Potentialkurve durch die Schellackschicht hindurch erneut aufgenommen; der Kurvenverlauf war vor und nach der Anbringung des Lacküberzuges derselbe.

1) Bei geometrisch kleineren Plättchen würde sich vermutlich eine bessere Ausbeute ergeben haben. Auch die im folgenden Abschnitt berechneten Kapazitätsunterschiede wären kleiner gewesen. Wegen ihrer höheren Belastungsfähigkeit wurden jedoch die verhältnismäßig großen Dimensionen (13 × 55 mm) der Glasplättchen beibehalten.

Es scheint, daß der Widerstand im Laufe der Zeit zunächst langsam abnimmt. Diese Abnahme liegt in dem Sinne der Alterungsvorgänge, wie sie Braunsfurth¹⁾ beschreibt. Es ist jedoch bemerkenswert, daß bei sehr hochohmigen Widerständen, deren Dicke offenbar *unter* der kritischen Schichtdicke lag, nicht nur keine Abnahme, sondern in den meisten Fällen sogar eine Zunahme ihres Widerstandes im Laufe der Zeit beobachtet wurde.

4. Die Berechnung der Kapazität der Widerstände

Trotz des linearen Potentialabfalles längs der Widerstände und ihrer gleichen geometrischen Größe ist die Kapazität dieser Widerstände abhängig von ihrem Widerstandswert. Das Bestehen eines derartigen Zusammenhanges zwischen Widerstand und Kapazität und der ungefähre Verlauf dieser Abhängigkeit läßt sich bereits durch eine anschauliche Überlegung einsehen.

Mit abnehmendem Ohmschen Widerstand wird sich die Induktivität des Widerstandes mehr und mehr bemerkbar machen und eine Kapazitätsänderung im Sinne zunehmender Induktivität, also im Sinne abnehmender Kapazität bewirken. Das heißt, wir werden bei kleinen Widerständen eine Abnahme der Kapazität erwarten müssen. Bei sehr hohen Widerständen wird andererseits der Verschiebungsstrom gegen Erde in die Größenordnung des Leitungsstromes kommen. Der Gesamtstrom, der den Anfang des Widerstandes durchfließt, wird also erheblich größer sein, als der Strom in der Nähe des geerdeten Endes der Leitung. Das bedingt einen Potentialabfall im Sinne einer gegen die x -Achse konvexen Kurve und damit ebenfalls eine kleinere Kapazität. Wir haben daher auch bei sehr hohen Widerständen eine Abnahme der Kapazität zu erwarten.

Die rechnerische Behandlung dieses Problems geschieht ebenso wie die Berechnung der Kapazität einer Telegraphenleitung. Nun ist bei einer Telegraphenleitung die Komponente der elektrischen Feldstärke in der Richtung der Leitung stets klein gegen die Komponente *senkrecht* hierzu, d. h. die Kraftlinien treten nahezu senkrecht aus der Leitung heraus. Um dies näherungsweise auch bei den Widerstandsplättchen zu erreichen, lagen diese während der Messung zwischen zwei geerdeten Metallflächen, die von der Platinschicht einen Abstand von 1,0 cm besaßen. Durch Anschläge war außerdem dafür

1) G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 385. 1931.

gesorgt, daß die Plättchen bei der Auswechselung stets an die gleiche Stelle zu liegen kamen.

Infolge der Störungen des Kraftlinienverlaufs durch die Enden ist aber die Rechnung trotzdem nur als Näherung zu werten. Nicht berücksichtigt ist schließlich der Einfluß des Skineffektes, der bei hohen Frequenzen eine ungleichmäßige Stromdichte zur Folge hat. Hierdurch entstehen Änderungen des Ohmschen Widerstandes und der Selbstinduktion, die aber für die vorliegende Untersuchung vernachlässigt werden können.

Wir gehen aus von den beiden Differentialgleichungen:

$$(1) \quad -\frac{\partial V}{\partial x} = J \cdot R + L \cdot \frac{\partial J}{\partial t}.$$

$$(2) \quad -\frac{\partial J}{\partial x} = C \cdot \frac{\partial V}{\partial t},$$

wobei die letzte Gleichung durch den gegen Erde fließenden Verschiebungsstrom bedingt ist. Beide Gleichungen lassen sich zu der bekannten Form der Telegraphengleichung ohne Ohmsche Ableitung vereinigen. Die komplexe Behandlung dieser Gleichung¹⁾ führt nach Einführung hyperbolischer Funktionen und einigen Umformungen schließlich zu dem Ausdruck:

$$(3) \quad \frac{1}{U} = (m + j \cdot n) \frac{\sin 2u - j \cdot \sin 2v}{\cos 2u - \cos 2v},$$

wobei U den (komplexen) Widerstand eines endlichen Stückes l der Leitung bedeutet und die übrigen Größen folgendermaßen definiert sind:

$$(4) \quad (m + j \cdot n) = \sqrt{\frac{j \omega C}{R + j \omega L}}.$$

Diese Größe stellt den reziproken „Wellenwiderstand“ der Leitung dar. Ferner bedeutet:

$$(5) \quad u + j \cdot v = (\alpha + j \beta) l,$$

wobei

$$(6) \quad \begin{cases} 2\alpha^2 = -\omega^2 LC + \omega C \sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}, \\ 2\beta^2 = +\omega^2 LC + \omega C \sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}. \end{cases}$$

Hierin sind R , L und C Widerstand, Selbstinduktion und Kapazität pro Längeneinheit der Leitung.

Den auf diese Weise berechneten Wert U für den komplexen Widerstand unserer Leitung vergleichen wir nun mit dem Widerstand \Re' einer Kapazität mit Ohmschem Nebenwiderstand, für dessen reziproken Wert wir schreiben können:

$$(7) \quad \frac{1}{\Re'} = \frac{1}{R'} + j \omega C'.$$

1) F. Breisig, Theoretische Telegraphie, 2. Aufl. Braunschweig, Vieweg & Sohn, S. 328 ff.

Da hierin schon Real- und Imaginärwert getrennt sind, ist es einfacher, die reziproken Widerstände zu vergleichen, also zu setzen:

$$(8) \quad \frac{1}{U} = \frac{1}{R'} + j \omega C'.$$

C' stellt dann die Kapazität unseres Widerstandes dar, wie sie z. B. bei Parallelschaltung mit einem Meßkondensator in Erscheinung tritt. Die Abhängigkeit des C' von R erkennt man am einfachsten durch Einsetzen von Zahlenwerten.

Die Selbstinduktion des bandartigen Widerstandes ergibt sich nach M. Wien¹⁾ zu $L = 6,5$ cm pro Längeneinheit. Die Kapazität erhalten wir unter der Annahme, daß sich zu beiden Seiten des Widerstandes in 1 cm Abstand parallel zu seiner Ebene geerdete Äquipotentialflächen befinden. Indem wir zur Abschätzung mit der einfachen Formel für die Kapazität des homogenen Plattenkondensators rechnen, erhalten wir $C = 0,22$ cm für die Längeneinheit. Die gesamte Länge des Widerstandes sei $l = 4,5$ cm. Für R setzen wir einige Zahlenwerte zwischen 50Ω und $10^6 \Omega$ pro Zentimeter Länge ein. Das Ergebnis der numerischen Durchrechnung mit diesen Zahlen führt bei einer Frequenz $\omega = 6,85 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ zu den Werten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Da mit wachsendem R die Realkomponente R' langsamer als R zunimmt, ist in der Tabelle außer R' auch das Verhältnis R'/R angegeben.

Die Werte für C und für R'/R sind in der Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 1

R Ω pro cm	R' Ω insges.	R'/R	C cm
100	450,0	4,5	+ 0,2071
150	675,0	4,5	0,2799
200	900,0	4,5	0,3046
400	1800	4,5	0,3295
10^3	4500	4,5	0,3363
$4 \cdot 10^3$	18000	4,5	0,3374
10^4	$4,49 \cdot 10^4$	4,49	0,3373
$4 \cdot 10^4$	$17,5 \cdot 10^4$	4,37	0,3348
10^5	$3,87 \cdot 10^5$	3,87	0,3219
$4 \cdot 10^5$	$7,77 \cdot 10^5$	1,93	0,2176
10^6	$1,19 \cdot 10^6$	1,19	0,1338

1) M. Wien, Wied. Ann. 53. S. 928. 1894.

Man sieht, daß die Kapazität für mittlere Widerstandswerte von etwa 400 Ohm bis 10^5 Ohm Gesamtwiderstand hinreichend konstant ist. Im Bereich sehr kleiner und sehr

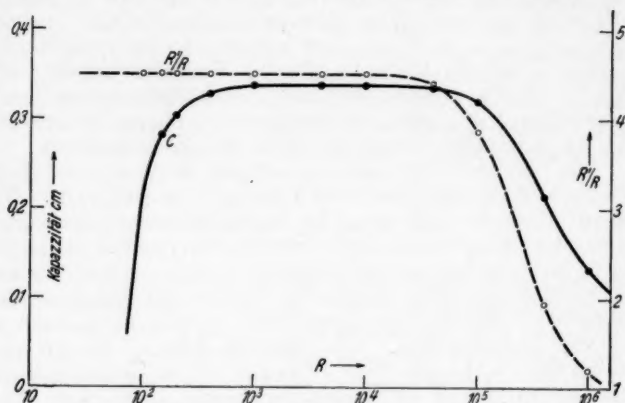


Fig. 3. Widerstandsabhängigkeit der Kapazität

großer Widerstände wird man jedoch an den mit Hilfe der Widerstände gemessenen Kapazitäten bei größeren Genauigkeitsansprüchen eine Korrektur anbringen müssen.

5. Die Korrekturkurve des Flüssigkeitswiderstandes

Das Ergebnis des Vergleichs zwischen dem Flüssigkeitswiderstand und den Platinwiderständen läßt sich in einer Kurve darstellen, bei der die Kapazitätsänderung des Flüssigkeitswiderstandes als Funktion seiner Leitfähigkeit $1/R$ aufgetragen wird.

Die Kapazitätsänderungen des Flüssigkeitswiderstandes haben mehrere Ursachen: 1. Kapazitätsänderungen infolge der Gestaltsänderung des Widerstandes bei seiner Einstellung, 2. Kapazitätsänderungen infolge der Änderung der Polarisationskapazität an den Elektroden des Flüssigkeitswiderstandes und deren von der Größe des Widerstandes abhängendem Einfluß auf die Kapazität, 3. scheinbare Kapazitätsänderungen, die durch die Unsymmetrie der Zuleitungen zwischen dem Umschalter und den Widerständen sowie durch die Induktivität der Leitungen zwischen der Kapazität und den Widerständen bewirkt werden. Jeder Vergleichswiderstand liefert einen Punkt

der Korrektionskurve für die seinem Widerstand entsprechende Einstellung des regulierbaren Flüssigkeitswiderstandes.

In Fig. 4 sind diese Korrekturen über dem reziproken Widerstand $1/R$ in Zentimetern aufgetragen. Bei der Aufnahme dieser Korrektionskurve machen sich bei den Vergleichswiderständen selbst kleine Abweichungen von dem linearen Potentialabfall bemerkbar. Zum Teil läßt sich die dadurch entstehende Streuung der Meßpunkte durch Umlagen des Widerstandes verringern, nämlich dann, wenn die Potentialkurve auf ihrer ganzen Länge gleichmäßig konvex oder

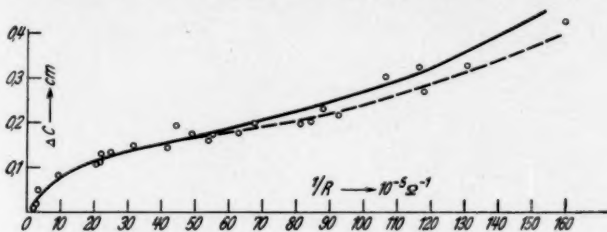


Fig. 4. Korrektionskurve

konkav verläuft, nicht aber dann, wenn die Potentialkurve einen Wendepunkt besitzt. Kleine Abweichungen von dem linearen Verlauf, Potentialsprünge und Übergangswiderstände an der Einspannung bewirken durch das Auftreten innerer Kapazitäten eine Vergrößerung der Kapazität der Widerstände. Bei der Aufstellung der Korrektionskurve werden die Meßpunkte solcher Widerstände daher nach oben aus der Schar der einwandfreien Widerstände herausfallen. Bei der Zeichnung der Korrektionskurve darf diesen *nach oben* aus der Kurve herausfallenden Punkten kein großes Gewicht beigelegt werden.

Die Korrektionskurve wurde bei verschiedenen Wellenlängen (340 m und 1000 m) und bei verschiedenen Schwingungsamplituden aufgenommen. Ein Einfluß der verschiedenen Wellenlängen auf die Korrektionskurve war nicht festzustellen. Der Einfluß der verschiedenen Schwingungsintensität war bei einer Änderung der Amplitude von 14 auf 4 Volt nicht mit Sicherheit nachweisbar und für die stärkste Dämpfung sicher kleiner als 0,04 cm.¹⁾

1) Diese Feststellung könnte im Hinblick auf die späteren Beobachtungen an Flüssigkeitswiderständen zunächst befremden. Sie ist offenbar auf die große Elektrodenoberfläche (14 cm²) des Flüssigkeitswiderstandes zurückzuführen.

Zu der experimentell bestimmten Korrektionskurve, wie sie durch die gestrichelte Kurve der Fig. 4 dargestellt ist, tritt nun noch die berechnete Widerstandsabhängigkeit für die Kapazität der Vergleichswiderstände nach Tab. 1 und Fig. 3 hinzu. So entsteht schließlich die ausgezogene Kurve der Fig. 4.

Für die Anwendung der Korrektionskurve ist die Kenntnis des Widerstandswertes notwendig. Sie kann z. B. auf Grund einer Eichung mit Hilfe der Vergleichswiderstände aus der Anodenstromstärke der Senderöhre erfolgen.

6. Untersuchungen verschiedener Hochfrequenzwiderstände

Um die Kapazitätskonstanz der üblichen *Silit*- und *Dralowid*-Widerstände zu prüfen, wurden Vergleichsmessungen mit mehreren Widerständen annähernd gleicher Ohmzahl unternommen. Das Ergebnis der Messung ist in Tab. 2 zusammengestellt. Man sieht, daß sich die Kapazitäten dieser Widerstände um außerordentlich große Beträge unterscheiden. Die Differenzen rühren vermutlich von inneren Kapazitäten an Inhomogenitäten, Spalten usw. her.

Tabelle 2

Bezeichnung	Nennwert Ω	Kapazität (cm)
Dralowid	15000	1,85
"	3000	0 ¹⁾
Silit a	1000	0,08
" b	1000	> 8,9 ²⁾
" c	1000	8,86
" d	1000	> 8,9 ²⁾
" e	10000	3,72
" f	10000	2,11
" g	10000	> 8,9 ²⁾
" h	10000	4,04

Derartige Widerstände sind also für Meßzwecke völlig unbrauchbar.

Weitere Versuche wurden mit befeuchteten *Seide*- und *Wollefäden* unternommen. Bei diesen Widerständen besteht jedoch ebenso wie bei Flüssigkeitswiderständen die Möglichkeit, daß die Polarisationskapazität an den Zuführungen eine

1) Da nur Kapazitätsdifferenzen interessieren, für die Messungen der Tab. 2 willkürlich gleich Null gesetzt.

2) Außerhalb des Meßbereiches.

wesentliche Vergrößerung ihrer wirksamen Kapazität zur Folge hat.

Der Einfluß dieser Polarisationskapazität konnte durch Messung der Kapazität eines befeuchteten Wollefadens von etwa 1 mm Stärke und etwa 5 cm Länge bestätigt werden. Die Versuche sind in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt.

Wollefaden, getränkt in dest. Wasser:	Kapazität	0,035 cm
" in 0,5 norm. H_2SO_4 :	"	0,25 "
" in 1,0 " H_2SO_4 :	"	0,41 "
" in etwa 7 norm. H_2SO_4 :	"	etwa 1,7 "

Die Versuche zeigen im Gegensatz zu der Feststellung von M. Jezewski¹⁾, daß besonders bei der Tränkung des Fadens mit konzentrierteren Salz- oder Säurelösungen doch erhebliche Kapazitätsänderungen entstehen können. Auch an dünneren Fäden, die in Salzlösungen getaucht waren, ließ sich ein Einfluß der Polarisationskapazität beobachten. Für Präzisionsmessungen können derartige Widerstände daher ebenfalls nicht verwendet werden.

Besonders eingehende Versuche wurden mit einem *Nernst-Stift* als Widerstandskörper angestellt. Da der Widerstand eines Nernststiftes durch Änderung seiner Temperatur in weiten Grenzen variiert werden kann, ohne daß sich die Form und Größe des Widerstandskörpers irgendwie ändert, läßt sich mit seiner Hilfe ein kontinuierlich veränderlicher Widerstand herstellen.

Die Erhitzung des Nernststiftes kann z. B. durch Gleichstrom erfolgen, den man so hindurchleitet, daß die Ausbildung der Hochfrequenzschwingungen nicht gestört wird. Von der Wiedergabe der Schaltung soll hier abgesehen werden, da die Versuche keine reproduzierbare Kapazität des Nernststiftes ergaben. Die Kapazitätsschwankungen waren zwar viel geringer, als bei den anderen beschriebenen Versuchen, betrugen aber immerhin mehrere Zehntel Zentimeter. Die Schwankungen werden vermutlich — ähnlich wie bei den Silitwiderständen — auf innere Potentialsprünge, Übergangswiderstände an den Elektroden, Inhomogenitäten durch innere Spalten- oder Schichtenbildung oder ähnliches zurückzuführen sein.

Auch eine andere Methode — Erhitzung des Nernststiftes in einem kleinen elektrischen Ofen — führte aus denselben Gründen nicht zum Ziel. Die Versuche mußten daher aufgegeben werden.

1) M. Jezewski, *Phys. Ztschr.* 34. S. 88. 1933.

7. Die Untersuchung von Flüssigkeitswiderständen¹⁾

Die Kapazitätsänderungen von Flüssigkeitswiderständen werden fast ausschließlich durch die Änderung der Polarisationskapazität an den Elektroden verursacht. Änderungen der Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten spielen demgegenüber keine merkliche Rolle. Da die Polarisationskapazität nicht nur von der Zusammensetzung des Widerstandes (Größe und Art der Elektroden), sondern auch von seinen Betriebsbedingungen (Frequenz und Belastung) abhängt, kann die Kapazität eines Flüssigkeitswiderstandes unter verschiedenen Bedingungen ganz verschieden sein.

Der Einfluß der Polarisationskapazität auf die Kapazität des Widerstandes hängt außerdem von der Größe des Widerstandswertes ab. Die Verhältnisse im Flüssigkeitswiderstand entsprechen dem Schaltbild *a* der Fig. 5.

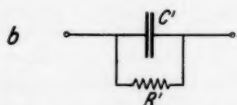
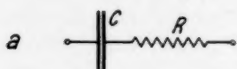


Fig. 5. Ersatzschaltungen

C ist die Polarisationskapazität an den Elektroden (hier zu einer Kapazität vereinigt), *R* der Ohmsche Widerstand des Elektrolyten. Im Vergleich mit dem Schaltbild *b* ergibt sich für die Parallelkapazität, wie sie bei unseren Messungen in Erscheinung tritt, die Beziehung

$$C' = \frac{C}{1 + \omega^2 C^2 R^2}.$$

Je kleiner also der Widerstand ist, um so mehr macht sich der Einfluß der Polarisationskapazität bemerkbar.

Zunächst seien hier einige Kapazitätsmessungen an einem Flüssigkeitswiderstand (Kapillare mit kleinen Platinelektroden) bei Füllung mit verschiedenen Elektrolyten wiedergegeben. Man sieht auch an dieser Meßreihe (Tab. 3), wie die Kapazität des Widerstandes mit abnehmendem Widerstandswert (zunehmender Elektrolytkonzentration) zunimmt.

Es ist ohne weiteres möglich, aus den beobachteten Kapazitätsdifferenzen, den Widerständen und der Elektrodenoberfläche die Polarisationskapazität zu berechnen. Sie liegt zwischen 0,4 und 3,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Es ist dieselbe Größenordnung

1) In bezug auf die verteilte Kapazität gelten natürlich für die Flüssigkeitswiderstände ebenso wie für alle anderen Hochfrequenzwiderstände die Überlegungen des Kap. 4. Von ihrer Anwendung wurde abgesehen, da die verteilte Kapazität der untersuchten Widerstände wesentlich kleiner ist als die der Vergleichswiderstände und ihr Einfluß erst bei hohen Widerstandswerten merklich wird. Der Einfluß der verteilten Induktivität läßt sich als Vorschaltinduktivität berücksichtigen.

Tabelle 3
Pt-Elektroden, $\lambda = 340$ m

Konzentration etwa	HCl		H ₂ SO ₄	
	Widerstand in Ω	Kapazität in cm	Widerstand in Ω	Kapazität in cm
0,05 n	8250	0,06	12500	0,05
0,10 n	4230	0,14	6660	0,11
0,2 n	2170	0,30	3700	0,19
0,3 n	1470	0,50	2560	0,26
0,4 n	1123	0,74	1960	0,32
0,5 n	912	1,11	1590	0,43
0,6 n	769	1,48	1350	0,55
0,7 n	670	1,88	1150	0,79
0,8 n	594	2,28	1010	0,96
0,9 n	—	—	894	1,13
1,0 n	493	3,24	800	1,30

wie sie von anderen Forschern für die Polarisationskapazität gefunden wurde.¹⁾

Die starke Streuung der Meßpunkte zeigt, daß die Polarisationskapazität und damit auch die Kapazität der Widerstände in hohem Maße von Zufälligkeiten abhängt.²⁾ Wie sehr die Kapazität von der Gasbeladung der Elektroden beeinflusst wird, sieht man z. B. aus der Meßreihe, die in der Tab. 4 dargestellt ist. Nach der Messung Nr. 2 wurde Gleichstrom von einigen mA 2 Min. lang durch den Widerstand hindurchgeschickt, so daß sich die Pt-Elektroden mit Gasblasen bedeckten. Die folgende Messung zeigt die starke Zunahme der Kapazität, die sich aber im

Tabelle 4
Einfluß der Gasbeladung

Messung Nr.	Vorgang	Kap.-Diff. gegen H ₂ O (cm)	Polar.-Kap. (μ F/cm ²)
1	dest. Wasser	0	—
2	0,8 n-H ₂ SO ₄	1,16	2,95
—	Elektrolyse	—	—
3	0,8 n-H ₂ SO ₄	0,29	11,2
4	0,8 n-H ₂ SO ₄	0,36	9,5
5	0,8 n-H ₂ SO ₄	0,41	9,0
6	0,8 n-H ₂ SO ₄	0,48	7,1
7	0,8 n-H ₂ SO ₄	0,70	5,1

1) E. Merritt, Phys. Rev. [2] 17. S. 524. 1921; A. Griffith u. W. T. Heys, Proc. Phys. Soc. London 37. S. 169. 1922.

2) C. B. Jolliffe, Phys. Rev. [2] 22. S. 293. 1923.

Laufe einiger Zeit wieder zurückbildet. Die Messungen wurden im Abstand von einigen Minuten, die letzte nach einer Pause von einigen Stunden vorgenommen.

In der letzten Spalte der Tab. 4 sind die aus den Kapazitätsdifferenzen berechneten Werte der Polarisationskapazität angegeben.

Die folgende Tab. 5 zeigt die Änderung der Kapazität des untersuchten Flüssigkeitswiderstandes bei Füllung mit verschiedenen Elektrolyten und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge und Belastung. E_0 ist die mit dem Röhrenvoltmeter gemessene Spannungsamplitude an den Enden des Widerstandes.

Tabelle 5

Elektrolyt	Kapazität des Flüssigkeitswiderstandes (cm)		
	$\lambda = 1000 \text{ m}$ $E_0 = 14 \text{ Volt}$	$\lambda = 340 \text{ m}$ $E_0 = 14 \text{ Volt}$	$\lambda = 340 \text{ m}$ $E_0 = 6 \text{ Volt}$
NaOH	2,60	0,48	0,60
KOH	2,93	0,63	0,79
KClO ₃	0,67	0,17	0,25
NaCl	1,51	0,27	0,35
NaNO ₃	1,55	0,25	0,36
KNO ₃	2,25	0,31	0,35

Die eingetragenen Kapazitätswerte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen. Trotz der starken Streuung der Einzelmessungen ist der Sinn der Abhängigkeit überall zu erkennen: Bei gleicher Belastung nimmt die Kapazität mit zunehmender Wellenlänge zu. Bei gleicher Wellenlänge nimmt die Kapazität mit zunehmender Belastung ab. Berechnet man aus diesen Beobachtungen die Polarisationskapazität, so findet man, daß sie mit zunehmender Wellenlänge ebenfalls zunimmt und daß ihre Änderung durch die Beziehung $C\sqrt{\omega} = \text{const}$ dargestellt werden kann, was mit den Messungen von Jolliffe¹⁾ übereinstimmt.

Man sieht ferner, daß die Polarisationskapazität mit wachsender Elektrodenbelastung zunimmt. Eine solche Zunahme wurde auch von I. Wolff²⁾, allerdings bei geringeren Frequenzen, beobachtet.

Messungen an einer unpolarisierbaren Elektrode (Cu/CuSO₄) ergaben Werte für die Polarisationskapazität, die in derselben

1) C. B. Jolliffe, Phys. Rev. [2] **22**, S. 293. 1923.

2) I. Wolff, Phys. Rev. [2] **27**, S. 755. 1926.

Größenordnung lagen. Zum Bau von Flüssigkeitswiderständen konstanter Kapazität hat also auch die Verwendung unpolarisierbarer Elektroden keinen Zweck.

Erfolgreicher lassen sich Kapazitätsschwankungen durch großflächige Elektroden vermeiden. Tab. 6 enthält die Ergebnisse der Messung an einem Flüssigkeitswiderstand mit größeren Elektroden. Sie bestanden aus Pt-Scheiben von 5 mm Durchmesser, die elektrolytisch mit Platinmohr überzogen waren.

Tabelle 6
(Bemohrte Platinelektroden)

Elektrolyt	Widerstand (Ω)	Kapazität (cm)
NaOH	795	0,02
KOH	800	0,01
NaNO ₃	1800	0,01
KNO ₃	1500	0,02
NaCl	1610	0,01
KClO ₃	2330	0,02

Die Kapazitätswerte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen. Die Änderungen der Kapazität liegen innerhalb der Meßgenauigkeit; bei der Auswertung dieser Messungen spielen die Korrekturen durch die Eigeninduktivität des Flüssigkeitswiderstandes bereits eine erhebliche Rolle.

Bei der Verwendung bemohrter Pt-Elektroden lassen sich also unter Umständen Flüssigkeitswiderstände praktisch konstanter Kapazität herstellen. Bei geringerer Frequenz wird jedoch auch hier der Einfluß der Polarisationskapazität in Erscheinung treten.

Man wird also unter allen Umständen bei der Verwendung von Flüssigkeitswiderständen zu Meßzwecken einen Vergleich mit einwandfreien Metallwiderständen nicht entbehren können.

8. Zusammenfassung

In Hochfrequenzmeßanordnungen, die zur genauen Kapazitätsbestimmung dienen, finden gelegentlich Widerstände Verwendung, die einer Kapazität parallel geschaltet werden. Beim Austausch dieser Widerstände gegen solche anderen Widerstandswertes und bei ihrer Einstellung (wenn es sich um veränderliche Widerstände handelt) können Änderungen ihrer Induktivität und Kapazität erhebliche Fehler der Kapazitätsmessung bewirken.

In einer Schwebungsanordnung wird die Konstanz der Kapazität einer Reihe von Hochfrequenzwiderständen untersucht. Als Vergleichswiderstände dienen Platinwiderstände, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt werden. Das Verfahren zu ihrer Herstellung und Prüfung wird ausführlich beschrieben.

Dralowid- und *Silitwiderstände* zeigen große Schwankungen der Kapazität. Ebenso wenig eignet sich ein *Nernststift*, dessen Widerstand man durch Änderung seiner Temperatur in weiten Grenzen regulieren kann, für Präzisionsmessungen, da seine Kapazität nicht reproduzierbar ist. (Innere Spalten- oder Schichtenbildung?)

Die Kapazität von *Flüssigkeitswiderständen* hängt ab von der Größe der Polarisationskapazität an den Elektroden. Die Vorgeschichte (Gasbeladung der Elektroden), Material und Größe der Elektroden, Art und Konzentration des Elektrolyten sowie die Stromdichte an den Elektroden und die Frequenz des Wechselstromes beeinflussen die Polarisationskapazität in hohem Maße. Durch Verwendung größerer, mit Platinmohr überzogener Elektroden läßt sich der Einfluß der Polarisationskapazität auf die Kapazität der Widerstände verringern, so daß ihre Kapazität unter Umständen praktisch konstant wird. Für genaue Messungen ist jedoch der Vergleich mit einwandfreien Widerständen erforderlich.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 7. Januar 1934)

Über Absorptionsmessungen in Flüssigkeiten im Gebiet kurzer elektrischer Wellen. II¹⁾

Von J. Malsch²⁾

(Mit 4 Figuren)

In neuester Zeit sind einige Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht worden, die leicht zu Mißverständnissen führen können.³⁾ Es scheint deshalb nötig, eine kurze Kritik des vorliegenden neuen Materials zu versuchen. Bei dieser Gelegenheit soll auch das ältere Material⁴⁾, soweit nötig, nochmals kritisch betrachtet werden.

1. In der umfassenden Zusammenstellung der älteren Beobachtungen von Romanoff wird die Literatur bis 1926 berücksichtigt. Hier wird sowohl auf die bisherigen Meßergebnisse als auch auf die bisher entwickelten Theorien eingegangen.

Es ist nun sehr interessant, daß alle Theorien, die Drudesche unter Annahme sehr stark gedämpfter Eigenschwingungen im Ultrarot (außerhalb des elektrischen Spektrums), eine andere Drudesche mit der Annahme eingelagerter kleiner Kugeln und die Debyesche Dipoltheorie zu Formeln derselben Gestalt führen, nämlich:

$$(1) \quad \epsilon' = n_0^2 + (\epsilon_0 - n_0^2) \frac{\lambda^2}{\lambda^2 + y^2},$$

$$(2) \quad \epsilon'' = (\epsilon_0 - n_0^2) \frac{y \cdot \lambda}{\lambda^2 + y^2},$$

n_0 = optischer Brechungsindex

ϵ_0 = statische Dielektrizitätskonstante

λ = Wellenlänge.

1) Teil I vgl. Ann. d. Phys. [5] 12. S. 865. 1932.

2) Während der Ausführung eines Teils der Arbeit International Research Fellow der Rockefeller-Foundation an der Universität Princeton N. J., U.S.A.

3) M. Seeberger, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 77. 1933; H. Haase, Phys. Ztschr. 35. S. 68. 1934.

4) Zusammenfassender Bericht: W. Romanoff, Handb. d. Phys. 15. S. 491. 1927.

Hierbei ist die komplexe Dielektrizitätskonstante

$$(3) \quad \epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$$

gesetzt. Die Bezeichnung der Konstanten mit n_0^2 und ϵ_0 erklärt sich aus den Werten für $\lambda = \infty$ und $\lambda = 0$. Die Größe y ist dabei eine Konstante, die — je nach der den Rechnungen zugrunde liegenden Theorie — als Dämpfungs- bzw. Reibungsglied gedeutet werden kann. Auf ihre Berechnung in der Dipoltheorie wird noch näher eingegangen werden. Die optische (Elektronen) Dispersion ist in diesen Formeln selbstverständlich nicht enthalten, ferner wird für die in der Flüssigkeit an der Einheitsladung angreifende Kraft der Ansatz: $\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}$ als gültig vorausgesetzt. Der Zusammenhang mit dem komplexen Brechungsindex ergibt sich nach Maxwells Theorie durch die Formel:

$$(4) \quad n^2 = \epsilon,$$

wenn

$$(5) \quad n = n(1 - i\kappa)$$

gesetzt wird. Also erhält man:

$$(6a) \quad n^2(1 - \kappa^2) = \epsilon'$$

$$(6b) \quad 2n^2\kappa = \epsilon''$$

und damit:

$$(7a) \quad n^2 = \frac{\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}}{2}$$

$$(7b) \quad \kappa = \frac{\epsilon''}{\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}}.$$

Auf Grund unserer experimentellen Erfahrungen dürfen wir wohl annehmen, daß für Dipolsubstanzen die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_0 immer größer ist als der Wert n_0^2 . Da dann nach (1) auch ϵ' stets $> n_0^2$ ist, sehen wir, daß für alle diese Theorien der anomalen Dispersion der Absorptionsindex κ kleiner als 1 ist. Wir können also formulieren: experimentelle Werte κ größer als 1 können durch keine der bisherigen Theorien der anomalen Dispersion erklärt werden. Solche experimentellen Werte sind nur erklärlich unter der Annahme von Dispersions- und Absorptionsstreifen, d. h. von Eigenschwingungen im Gebiet elektrischer Wellen. In seinem Bericht (a. a. O.) nimmt Romanoff die Existenz solcher Eigenschwingungen an. Es muß aber betont werden, daß es noch

vollständig ungeklärt ist, welcher Natur die hier in Frage kommenden schwingungsfähigen Gebilde (Molekülkomplexe?) sein könnten.¹⁾

Debyes Theorie ist nun allen andern Theorien dadurch überlegen, daß sie die Konstante y , die als eine Reibungsgröße zu erklären ist, numerisch zu berechnen gestattet unter der allerdings sehr idealisierten Annahme, daß die Moleküle sich wie Kugeln verhalten. Man erhält dann

$$(8) \quad y = \frac{8\pi^2 c \cdot \eta a^3}{k T} \frac{z_0 + 2}{n_0^2 + 2},$$

wobei a als Molekylradius gedeutet werden kann. Die Berechnungen der Molekylradien mit Hilfe der eingangs erwähnten Beobachtungen (Teil I) bei langen Wellen ergibt nun recht befriedigende Resultate, so daß der Schluß nahe liegt, daß als rohe Annäherung mit dieser Vorstellung gerechnet werden kann. Neuerdings ist diese Schlußweise allerdings abgelehnt worden mit der Begründung, daß infolge von Assoziation (Wechselwirkung der Moleküle, Komplexbildung usw.) die Clausius-Mosottische Beziehung nicht gelte und infolgedessen die Dispersions- und Absorptionsmessungen zu einer quantitativen Prüfung der Theorie nicht geeignet seien.²⁾ Auch ist darauf hingewiesen worden, daß der Koeffizient der inneren Reibung von dem der molekularen Reibung zu unterscheiden sei. Somit wären Debyes Formeln nicht anwendbar. Die experimentell festgestellte Übereinstimmung scheint mir aber doch darauf hinzuweisen, daß der Wert für die innere Reibung annäherungsweise gültig und bei vielen Flüssigkeiten die Assoziation von geringem Einfluß auf Absorption und Dispersion sind, d. h. daß die Formeln, die man für Dispersion und Absorption erhält, sich nur wenig ändern, wenn man statt der Clausius-Mosottischen Beziehung einen allgemeineren Ansatz (nach H. A. Lorentz) für die Berechnung des inneren Feldes zugrunde legt.³⁾ Wirklich entscheiden lassen sich alle solche Fragen nur durch das Experiment.

2. Nun treten aber gerade in dem fraglichen Wellenlängenbereich für exakte Messungen besondere Schwierigkeiten auf,

1) Vielleicht darf in diesem Zusammenhang auf Messungen, die in neuester Zeit an Glycerinlösungen (Gaertner, Whitmore und Hiegemann, *Phys. Ztschr.* 35. S. 91. 1934) ausgeführt worden sind, hingewiesen werden. In diesen Arbeiten könnten Eigenschwingungen größerer Massenteilchen möglicherweise eine Rolle spielen.

2) Vgl. z. B. K. L. Wolf, Müller-Pouillet, *Lehrb. d. Phys.* 4. Teil 3. S. 709. 1933.

3) J. Malsch, *Phys. Ztschr.* 33. S. 383. 1932.

die bereits mit der Erzeugung der kurzen ungedämpften Wellen beginnen. Erst in den letzten Jahren sind diese experimentellen Schwierigkeiten durch die Entwicklungen im Bau von Spezialröhren überwunden worden. Bei den Meßmethoden können wir nun zwei Gruppen, elektrische und optische Methoden, unterscheiden. Elektrische Messungen (Widerstands- und Kapazitätsmessungen in Brücken- oder Resonanzmethoden) bergen viele Gefahren in sich wegen der Nichtquasistationarität der Schwingungen, optische Methoden (Messung von Brechungs- und Absorptionsindex mit Wellen im freien Raum) ergeben Schwierigkeiten wegen der Größe der Dimensionen solcher Anordnungen, bei denen sich Beugung und Abstrahlung kaum vermeiden lassen. Eine Kombination beider Anordnungen hat P. Drude in den bekannten Meßanordnungen mit dem Lecherschen Drahtsystem gegeben. Die Drudeschen Methoden, die im Laufe der Zeit in den verschiedensten Modifikationen angewandt worden sind, müssen auch heute noch unbedingt als die zuverlässigsten in diesem Wellenlängenbereich angesehen werden.

3. Die Benutzung von gedämpften Wellen führt naturgemäß zu falschen Werten der optischen Konstanten, wie kurz gezeigt werden soll.¹⁾ Alle bisher entwickelten Theorien der anomalen Dispersion²⁾ führen zu der Beziehung

$$(9) \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = A + \frac{B}{1 + i\omega\tau},$$

wenn eine elektrische Welle der Form: $E \cdot e^{i\omega t}$ auf das Dielektrikum wirkt. Dabei bedeutet ε eine komplexe Dielektrizitätskonstante, die nach (3) gesetzt werden kann:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''.$$

Indem wir wie früher wieder die Werte n_0 und ε_0 einführen, erhalten wir:

$$(9a) \quad A = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}, \quad B = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{3(\varepsilon_0 - n_0^2)}{(\varepsilon_0 + 2)(n_0^2 + 2)}.$$

1) Eine Berechnung des Dämpfungseinflusses ist nach den Angaben Romanoffs (Handb. d. Phys. 15. S. 496. 1927) bereits von Andrejev und Potapenko durchgeführt worden. Die Literatur war mir nicht zugänglich. Da sich die Verhältnisse einfach übersehen lassen, wird hier eine kurze Berechnung mitgeteilt.

2) Von der Annahme von Eigenschwingungen im elektrischen Spektrum wird hier grundsätzlich Abstand genommen, da weder die Versuchsergebnisse für die Existenz solcher Schwingungen wirklich beweiskräftig sind, noch irgendwelche gut fundierten Ansätze in dieser Richtung vorliegen.

τ hängt mit der früher benutzten Konstanten y zusammen durch:

$$(10) \quad y = \frac{\epsilon_0 + 2}{n_0^2 + 2} \cdot 2\pi \cdot c \cdot \tau.$$

In Debyes Theorie hat dabei τ nach (8) die Bedeutung:

$$(11) \quad \tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT},$$

wenn das Molekül als Kugel vom Radius a angenommen werden kann und die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes vorausgesetzt werden darf.

Gl. (9) läßt sich mit Hilfe von (9a) umformen in:

$$(\epsilon - n_0^2)(\epsilon_0 + 2)(1 + iw\tau) = (\epsilon_0 - n_0^2)(\epsilon + 2)$$

oder:

$$(12) \quad iw\tau(\epsilon - n_0^2)(\epsilon_0 + 2) = (\epsilon_0 - \epsilon)(n_0^2 + 2).$$

Wir nehmen nun an

$$(13) \quad w = w_0(1 + i\delta)$$

entsprechend einer gedämpften Welle der Form¹⁾:

$$E \cdot e^{-w_0\delta \cdot t} e^{i w_0 t}.$$

Dann zeigt die Trennung von ϵ im reellen und imaginären Teil den Einfluß der Dämpfung auf Dispersion und Absorption. Indem wir statt w_0 die Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi c}{w_0}$ und statt τ die Größe y einführen, wird (12) zu:

$$(14) \quad i \frac{y}{\lambda} (1 + i\delta) (\epsilon - n_0^2) = \epsilon_0 - \epsilon.$$

Mit (3) ergibt die Auflösung:

$$(15a) \quad \epsilon' = \frac{\epsilon_0 \left(1 - \frac{n_0^2}{\epsilon_0} \frac{y}{\lambda} \cdot \delta\right) \left(1 - \frac{y}{\lambda} \cdot \delta\right) + n_0^2 \left(\frac{y}{\lambda}\right)^2}{\left(1 - \frac{y}{\lambda} \cdot \delta\right)^2 + \left(\frac{y}{\lambda}\right)^2}.$$

$$(15b) \quad \epsilon'' = \frac{y}{\lambda} \cdot \frac{\epsilon_0 - n_0^2}{\left(1 - \frac{y}{\lambda} \delta\right)^2 + \left(\frac{y}{\lambda}\right)^2}.$$

1) Die einfache Betrachtungsweise der Annahme einer komplexen Frequenz ist theoretisch nicht ganz korrekt, da sich für $t = -\infty$ unendlich große Amplituden ergeben würden. Die folgenden Schlüsse, bei denen es sich nur um größenordnungsmäßige Abschätzung von Fehlern handelt, werden dadurch nicht berührt.

Kürzen wir der Übersicht halber noch ab: $\frac{y}{\lambda} = x$, so können wir (15a) und (15b) auch schreiben:

$$(16a) \quad \epsilon' = \frac{\epsilon_0 - (n_0^2 + \epsilon_0) \cdot x \cdot \delta + n_0^2 x^2 (1 + \delta^2)}{1 - 2 \cdot x \cdot \delta + x^2 (1 + \delta^2)}$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - n_0^2) x'}{(1 - x \cdot \delta)^2 + x^2}$$

Wir berechnen die Maxima und Minima dieser Funktionen und finden:

für ϵ' :

$$\epsilon'_{\max} = n_0^2 + \frac{\epsilon_0 - n_0^2}{2} \frac{\delta^2}{\sqrt{1 + \delta^2} - 1} \approx \epsilon_0$$

bei dem Wert: $x_{\max} = \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \delta^2}}\right) \approx \frac{\delta}{2}$,

$$\epsilon'_{\min} = n_0^2 - \frac{\epsilon_0 - n_0^2}{2} \frac{\delta^2}{\sqrt{1 + \delta^2} + 1} \approx n_0^2 - (\epsilon_0 - n_0^2) \left(\frac{\delta}{2}\right)^2$$

bei dem Wert: $x_{\min} = \frac{1}{\delta} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \delta^2}}\right) \approx \frac{2}{\delta}$,

für ϵ'' :

$$\epsilon''_{\max} = \frac{\epsilon_0 - n_0^2}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + \delta^2} - \delta} \quad \text{bei dem Wert: } x_{\max} = \frac{1}{\sqrt{1 + \delta^2}}.$$

Der Einfluß der Dämpfung kann bei kurzen Wellen recht beträchtlich sein, wie durch das folgende Beispiel erläutert werden soll. In der Arbeit von Nichols und Tear¹⁾ findet man die Angabe, daß die Energie zu etwa 60–80% in der ersten Halbwelle enthalten war (die Messungen wurden ausgeführt in einem Wellenlängenbereich von 0,42–2,70 cm). Dies würde einem Dekrement $\delta \approx 0,2$ entsprechen. In den Figg. 1 und 2 sind nun die Kurven für ϵ' und n , bzw. für ϵ'' und α gezeichnet, wie sie den Formeln der anomalen Dispersion entsprechen, und zwar gelten die Kurven 2 und 4 für ungedämpfte Schwingungen ($\delta = 0$), während die Kurven 1 und 3 einem Dekrement $\delta = 0,2$ entsprechen. Den Kurven liegen die folgenden Zahlenwerte zugrunde: $y = 32$, $n_0^2 = 1,8$, $\epsilon_0 = 26$. Diese Zahlenwerte sind den Absorptionsmessungen am Äthylalkohol für sehr lange Wellen entnommen²⁾, würden also gelten, wenn mit den einfachen Annahmen der Theorie auch im Gebiet der kurzen Wellen gerechnet werden könnte. Es

1) E. F. Nichols u. J. D. Tear, *Physic. Review* **21**. S. 600, 601. 1923.

2) Vgl. Teil, I a. a. O.

sei jedoch ausdrücklich hervorgehoben, daß den Kurven der Figg. 1 und 2 keine reale Bedeutung zukommt, da sie nicht aus direkten Messungen gewonnen worden sind¹⁾, sie sollen nur zeigen, daß die Meßergebnisse mit gedämpften Wellen in ihrer Genauigkeit bisher ganz falsch eingeschätzt worden sind. Für κ und ϵ'' wird der Dämpfungseinfluß am größten in der Nähe

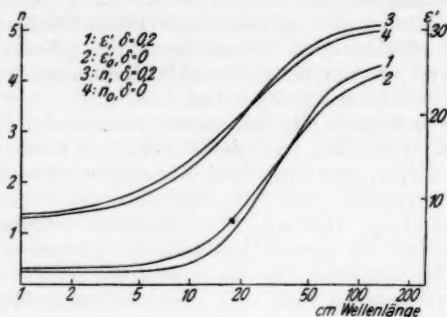


Fig. 1

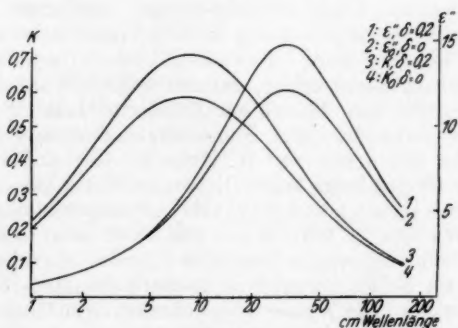


Fig. 2

der Maxima, die größten relativen Fehler für n und ϵ' liegen in ungefähr demselben Gebiet. Aber auch für noch kürzere Wellen, wo die Unterschiede wieder abnehmen, sind noch große Dämpfungseinflüsse vorhanden. In unserem Beispiel

1) Aus den bisherigen Messungen in diesem Wellenlängenbereich lassen sich einigermäßen glatte Kurven überhaupt nicht angeben, wie weiter unten gezeigt wird.

sind die Differenzen bei 2 cm Wellenlänge für n und κ immer noch größer als $10\%^{1)}$

Messungen an stark gedämpften Wellen sind also, was die quantitative Angabe von Konstanten anbetrifft, überhaupt nicht brauchbar. Dazu müssen auch die mit großer Sorgfalt und experimentellem Geschick ausgeführten Messungen von Tear gerechnet werden.

4. Aber auch die mit modernen Hilfsmitteln an schwach gedämpften Wellen ausgeführten Messungen geben noch keine Klarheit über die Dispersions- und Absorptionsverhältnisse im kurzwelligen elektrischen Spektrum.

Betrachten wir z. B. die bisher vorliegenden Messungen an Wasser. Ein Blick auf die Fig. 12 im Romanoffschen Artikel²⁾, welche die optischen Konstanten für Wasser im Wellenlängenbereich von 65—20 cm nach verschiedenen Autoren (Rukop, Colley, Weichmann) wiedergibt, zeigt, wie verschieden die jeweils beobachteten „Dispersionsstreifen“ liegen. Kennzeichnend für die außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten sind z. B. auch die mit größter Sorgfalt in demselben Institut ausgeführten Messungen von Weichmann³⁾ und Frankenberger⁴⁾ mit ihren sich widersprechenden Ergebnissen. Diese Arbeiten zeigen besonders deutlich, wie vorsichtig bei der Deutung so schwieriger Messungen vorgegangen werden muß. Frankenbergers sehr kritische neueste Beobachtungen zeigen, daß mit größter Wahrscheinlichkeit im Bereich von 23—73 cm überhaupt keine Dispersion für Wasser vorhanden ist. Seine Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit denen von W. Heim⁵⁾, der im Bereich von 36—320 cm Wellenlänge keine Dispersion finden kann. Neuerdings haben Alimowa und Novosilzew⁶⁾ das elektrische Spektrum des Wassers im Bereich von 220—360 cm untersucht und auch hier keine Dispersion feststellen können. Es scheint demnach fast, als ob bis herunter zu 23 cm Wellenlänge überhaupt keine Dispersion beim Wasser vorhanden ist. Für Messungen mit kürzeren Wellen (Zentimeter- und Millimeterwellen) sind nun

1) J. D. Tear, *Physic. Review* 21. S. 611. 1923. Tear gibt Werte genauer als 1% an.

2) W. Romanoff, a. a. O. S. 517.

3) R. Weichmann, *Phys. Ztschr.* 22. S. 535. 1921; *Ann. d. Phys.* 66. S. 501. 1921.

4) G. Mie, *Phys. Ztschr.* 27. S. 792. 1926. — E. Frankenberger, *Ann. d. Phys.* [5] 1. S. 948. 1929.

5) W. Heim, *Ztschr. f. Hochfrequenztechn.* 30. S. 183. 1927.

6) M. M. Alimowa u. N. S. Nowosilzew, *Ann. d. Phys.* [5] 19. S. 118. 1934.

wieder experimentelle Schwierigkeiten durch den Dämpfungseinfluß zu erwarten, da die Erzeugung ungedämpfter Wellen in diesem Bereich heute noch nicht möglich ist. Die Ergebnisse aller Messungen am Wasser dürfen nach diesen Ausführungen wohl dahin zusammengefaßt werden, daß jedenfalls qualitativ die Dipoltheorie den Erscheinungen gerecht zu werden vermag, d. h. daß im Bereich sehr kurzer Wellen ein Abfall der Dielektrizitätskonstanten und gleichzeitig eine Absorption auftritt. Alle theoretischen Spekulationen über Molekülschwingungen und Bandenspektren in diesem Wellenlängenbereich, wie sie auf Grund insbesondere der älteren Messungen angestellt worden sind, müssen dagegen abgelehnt werden.

Aber auch für andere Substanzen sind die Meßergebnisse einander widersprechend. Am häufigsten sind wohl die Alkohole untersucht worden, im Gebiet sehr kurzer Wellen besonders von Romanoff und Potapenko.¹⁾ Da diese neueren Messungen der beiden russischen Forscher wohl mit besonderer Sorgfalt und Kritik in demselben Institut ausgeführt worden sind, sollen hier in den Kurven der Fig. 3 einige ihrer Meßergebnisse (Messungen am Äthylalkohol) kurz wiedergegeben werden. In den Kurven ist der Wert $n \cdot \kappa$ als Funktion der Wellenlänge angegeben. Die Zahlenwerte sind dem Romanoffschen Artikel entnommen. Die gemessenen Punkte sind durch Geraden miteinander verbunden. Die ausgezogene Kurve erhält man unter Benutzung der bereits in Abs. 3 bei der Diskussion des Einflusses der Dämpfung angegebenen Werte für Äthylalkohol (aus Teil I, a. a. O.). Man sieht aus der Figur, daß zwar die absolute Größe der Konstanten im wesentlichen bei beiden russischen Autoren übereinstimmt, indessen ist der Dispersionsverlauf verschieden. Die Figur zeigt jedenfalls deutlich, daß auf Grund der bisherigen Messungen irgend-

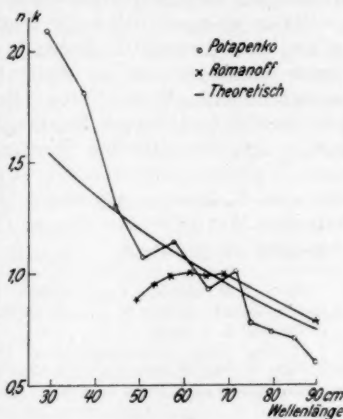


Fig. 3

1) Literaturangabe vgl. W. Romanoff, a. a. O.

eine Entscheidung für oder gegen die Debyesche Theorie der anomalen Dispersion kaum getroffen werden kann. Auffallend ist in den Potapenkoschen Messungen das starke Ansteigen der Absorptionskoeffizienten mit kürzerer Wellenlänge. Theoretisch wäre es nur unter Annahme eines Dispersionsstreifens zu erklären. Bei Romanoff dagegen ist ein solcher Anstieg auch nicht andeutungsweise zu erkennen. Die Schwierigkeit, eine einheitliche Erklärung der bisherigen Messungen am Äthylalkohol zu geben, geht sehr deutlich aus der Fig. 18 des zitierten Handbuchartikels hervor, insbesondere aus der Darstellung des Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge. Hier ist es überhaupt unmöglich, eine einigermaßen glatte Kurve durch die Meßpunkte zu legen.

5. Mit ungedämpften Wellen sind bisher nur wenige Messungen veröffentlicht worden.

Hier sind vor allem die Beobachtungen von Mizushima¹⁾ zu nennen, der die Dispersion und Absorption von verschiedenen Alkoholen für die Wellenlängen 0,58, 3,1, 9,5 und 50 m gemessen hat. Mizushimas Beobachtungen passen im allgemeinen gut zu meinen Messungen an langen Wellen²⁾, ebenso wie zu den Drudeschen Werten.³⁾ Alle diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit Debyes Dipoltheorie.⁴⁾ Angesichts der von P. Debye gegebenen ausführlichen Diskussion der Arbeiten Mizushimas braucht hier nicht näher darauf eingegangen zu werden.⁵⁾

1) S. I. Mizushima, Scientific Papers of the Inst. of Phys. and chem. Research, Tokio 9. S. 209, 1928.

2) Teil I, a. a. O.

3) Die alten Messungen von P. Drude (Wied. Ann. 61. S. 507. 1897) für 73 cm Wellenlänge passen durchweg gut zu den Werten, die man durch Extrapolieren aus den zwischen 2000 und 8000 cm Wellenlänge (Teil I) ausgeführten Beobachtungen erhält. So findet man z. B. für den Absorptionskoeffizienten:

	Drude beob. 1897	Malsch extrapoliert
Methylalkohol	0,08	0,1
Äthylalkohol	0,21	0,20
n-Propylalkohol . . .	[0,44]	0,41
n-Butylalkohol	[0,38] 0,45	0,45

4) P. Debye, Polare Molekeln, 1929.

5) *Ann. b. d. Korr.*: Eine Bestätigung und Ergänzung haben die Mizushimaschen Beobachtungen inzwischen erfahren durch die Messungen von W. T. Szymanowski (Journ. Chem. Phys. 1. S. 809. 1933), der eine Wellenlänge von 182 cm benutzte.

6. In neuester Zeit sind noch zwei weitere Arbeiten mit ungedämpften Wellen veröffentlicht worden, die eine von Seeberger¹⁾ und eine zweite von Haase.²⁾ Seeberger arbeitet mit kurzen ungedämpften Wellen in einem Bereich von 12 cm bis 24 cm Wellenlänge. Er benutzt Drahtwellenmethoden. Auffallenderweise findet er für die Alkohole sehr hohe Werte für die Absorptionskoeffizienten, die sich nur mit der Annahme von Absorptionsstreifen erklären lassen. Seeberger kommt zu dem Schluß, daß die von mir angegebenen Werte der Absorptionsmaxima nicht mit den von ihm gefundenen übereinstimmen. Indessen verwechselt er die Größe ϵ'' , die ich vielleicht etwas unglücklich auch gelegentlich als Absorptionskoeffizient bezeichnet habe³⁾, mit dem optischen Absorptionsindex κ , dessen Maximum an einer ganz anderen Stelle liegt.⁴⁾ Rechnet man aus den von mir durch Extrapolation erhaltenen Kurven die Wellenlängen für die Maxima der optischen Absorptionskoeffizienten aus, so erhält man die Werte der folgenden Tabelle, in denen an zweiter Stelle die von Seeberger vermuteten Werte eingetragen sind, an dritter Stelle sind die von mir durch Extrapolation erhaltenen vermuteten Werte der Wellenlängen angegeben, für die ϵ'' ein Maximum hat. Man

Tabelle

Alkohol	$\lambda_1 (\kappa_{\max})$ (Malsch)	$\lambda_1 (\kappa_{\max})$ (Seeberger)	$\lambda_2 (\epsilon''_{\max})$ (Malsch)
Methylalkohol	4,5	12–30	19
Äthylalkohol	8	12–30	32
n-Propylalkohol	27	28	90

sieht aus der Tabelle, daß gerade beim Propylalkohol, für den nach Seeberger keine Übereinstimmung bestehen sollte, sogar eine recht gute Übereinstimmung vorhanden ist, während das umgekehrte beim Äthyl- und Methylalkohol zutrifft. Aber auch die Übereinstimmung beim Propylalkohol darf keinesfalls als irgendeine Bestätigung der Theorie angesehen werden, da Seebergers Wert für den Absorptionskoeffizienten viel größer als 1 ist, also im Sinne der Dipoltheorie nicht erklärt werden kann.

7. H. Haase mißt die Erwärmung im hochfrequenten Kondensatorfeld. Auffallenderweise findet er Maxima dieser Er-

1) M. Seeberger, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 77. 1933.

2) H. Haase, Phys. Ztschr. 35. S. 68. 1934.

3) Es schien mir überflüssig, auf den Unterschied der beiden Größen ϵ'' und κ nochmals besonders hinzuweisen, da er in dem grundlegenden Werk von P. Debye (Polare Molekeln) ganz klar herausgearbeitet ist.

4) Vgl. z. B. Figg. 1 und 2.

wärmungen bei Variation der Wellenlänge. Diese Maxima werden dann im Sinne der Dipoltheorie gedeutet. Mir scheint nun, daß eine solche Deutung gar nicht möglich ist, da nach Debyes Theorie zwar der komplexe Teil der Dielektrizitätskonstanten ein Maximum besitzt, nicht aber die Leitfähigkeit, die mit steigender Frequenz einem Grenzwert zustrebt. Die Hochfrequenzleitfähigkeit¹⁾ hängt mit der Größe ϵ'' zusammen durch:

$$\sigma (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) = \frac{\epsilon''}{60 \cdot \lambda}.$$

Für die von Haase gemessene Erwärmung ist aber die Leitfähigkeit maßgebend.

Nun mißt Haase so, daß er immer auf konstanten Strom einstellt, welcher mit einem Hitzdrahtinstrument gemessen wird. Der Gesamtstrom, der im Meßgefäß fließt, stellt sich aber dar als Summe von Leitungs- und Verschiebungsstrom. Nur wenn der Verschiebungsstrom gegen den Leitungsstrom vernachlässigt werden kann, bedeutet dann eine Einstellung auf konstanten Gesamtstrom auch eine Einstellung auf konstanten Leitungsstrom. Man könnte meinen, daß durch diese zunächst etwas unübersichtlichen Verhältnisse die Maxima im Sinne der

Debyeschen Theorie sich erklären ließen. Da die Methode von Haase sicherlich beachtenswert ist, soll im folgenden kurz diskutiert werden, wie sich bei dieser Anordnung eine anomale Dispersion und Absorption im Sinne der Theorie Debyes bemerkbar machen würde.

Für die Haasesche Anordnung (Schaltchema Fig. 4) gelten folgende Gleichungen:

$$i = i_1 + i_2,$$

$$R \cdot i_1 = \frac{1}{C} \int i_2 dt,$$

$$i = i_1 + RC \frac{di_1}{dt}.$$

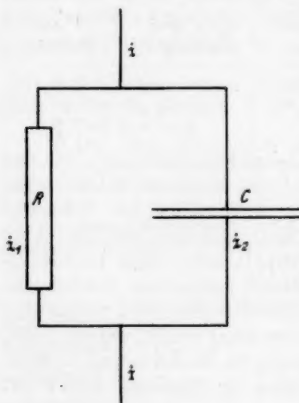


Fig. 4

1) Hierzu wäre streng genommen noch die Niederfrequenz (Ionen-)leitfähigkeit zu addieren, sie soll hier vernachlässigt werden.

Setzen wir den Strom i in der Form einer periodischen Schwingung der Frequenz w an, so finden wir in bekannter Weise für das Verhältnis der quadratischen Mittelwerte:

$$\frac{\bar{i}_1^2}{i^2} = \frac{1}{1 + (w R C)^2}.$$

Die Messung erfolgt nun so, daß bei konstantem \bar{i}^2 die Erwärmung $i_1^2 \cdot R$ als Funktion von w bzw. λ beobachtet wird, d. h. es wird gemessen:

$$\frac{R}{1 + (w R C)^2} \cdot \bar{i}^2.$$

Wir müssen also $\frac{R}{1 + (w R C)^2}$ als Funktion der Frequenz bzw. der Wellenlänge λ darstellen. Das Produkt $R C$ ist nun von der Gefäßkonstruktion im wesentlichen unabhängig und kann gesetzt werden:

$$R \cdot C = \frac{\epsilon'}{9 \cdot 4 \cdot \pi \cdot \sigma} \cdot 10^{-11},$$

wenn σ die in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gemessene Leitfähigkeit bedeutet. Mit

$$\lambda = \frac{2\pi c}{w}$$

ergibt sich:

$$w R C = \frac{\epsilon'}{60 \cdot \sigma \cdot \lambda} = \frac{\epsilon'}{\epsilon''}.$$

Unsere oben angegebene Funktion $\frac{R}{1 + (w R C)^2}$ stellt sich also unter Weglassung von Zahlenfaktoren dar als:

$$f(\lambda) = \frac{1}{60 \cdot \sigma} \frac{1}{1 + \left(\frac{\epsilon'}{\epsilon''}\right)^2}.$$

Nach Debyes Dipoltheorie wäre nun zu setzen:

$$60 \cdot \sigma = \frac{(\epsilon_0 - n_0^2) \cdot y}{\lambda^2 + y^2},$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - n_0^2) y \cdot \lambda}{\lambda^2 + y^2},$$

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_0 \lambda^2 + n_0^2 y^2}{\lambda^2 + y^2}.$$

Einsetzen dieser Werte ergibt nach einer einfachen Zwischenrechnung:

$$f(\lambda) = (\epsilon_0 - n_0^2) y \cdot \frac{\lambda^2}{\epsilon_0^2 \lambda^2 + n_0^4 y^2}.$$

Als Beispiel wollen wir für n-Butylalkohol die folgenden Zahlenwerte, die sicherlich in der Größenordnung richtig sind, zugrunde legen:¹⁾

$$\begin{aligned}\varepsilon_0 &= 18,4, \\ n_0^2 &= 1,8, \\ y &= 162.\end{aligned}$$

Dann wird die Funktion

$$f(\lambda) = \frac{\lambda^3}{\varepsilon_0 \lambda^2 + \mu_0^4 y^2} = \frac{\lambda^3}{340 \lambda^2 + 8,5 \cdot 10^4},$$

wobei λ in Zentimeter gerechnet ist. Man sieht, daß für das Gebiet $\lambda > 100$ cm ($\lambda^2 > 10^4$) im Nenner das konstante Glied sehr klein ist, d. h. aber, daß $f(\lambda)$ nahezu eine Konstante ist. Nach Debyes Theorie wäre also so gut wie überhaupt keine Änderung der Erwärmung mit der Wellenlänge zu erwarten, wenn man die Methode von Haase benutzt. Die von Haase beobachteten erstaunlich scharfen Maxima können also nicht auf die Debyesche Theorie zurückgeführt werden, sie scheinen mithin auf andere Effekte hinzuweisen.

8. Es liegen also in den neuesten Arbeiten zum Teil Ergebnisse vor, die nach keiner Theorie der anomalen Dispersion, wie sie bisher entwickelt worden ist, erklärt werden können, und wir können sagen, daß auch die neueren Messungen gerade in dem für die anomale Dispersion charakteristischen Gebiet keine Klarheit gebracht haben, so daß hier nach wie vor exakte Messungen sehr notwendig sind.

1) Vgl. Teil I, a. a. O.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität,
den 20. Januar 1934.

(Eingegangen 10. Februar 1934)

**Röntgenographische Untersuchung
von wasserstoffbeladenen
Palladium-Gold-Legierungen**

Von H. Mundt

(Mit 10 Figuren)

Durch die Untersuchungen von F. Krüger und G. Gehm¹⁾ ist festgestellt, daß der Existenzbereich der beiden wasserstoffgesättigten Phasen von Palladium-Silber-Legierungen mit zunehmender Silberkonzentration bei konstanter Zimmertemperatur immer enger wird, bis bei einer bestimmten Silberkonzentration (etwa von 45% Silber an) beide Phasen identisch werden. Es existiert also für das die Löslichkeit des Wasserstoffes in den Legierungen erniedrigende Metall eine Art kritischer Grenzkonzentration. Die Bedeutung dieser Größe würde erhöht erscheinen, wenn sich nachweisen ließe, daß sie auch für andere Legierungsreihen des Palladiums existiert.

Da die Palladium-Gold-Legierungen in ihrem ganzen Verhalten den Palladium-Silber-Legierungen am nächsten stehen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Krüger an ihnen diese Frage durch röntgenographische Messungen zu klären gesucht.

Die Löslichkeit des Wasserstoffes in den Palladium-Gold-Legierungen bei Zimmertemperatur nimmt nach den bisherigen Untersuchungen²⁾ mit zunehmendem Goldgehalt der Legierungen ziemlich linear ab³⁾, um bei einer Konzentration des Goldes von etwa 40% praktisch auf Null herabzusinken. Es wurden daher nur die Legierungen bis zu dieser Goldkonzentration

1) F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. [5] **16**, S. 190, 1933.

2) A. J. Berry, Chem. Soc. London **99**, S. 463, 1911; J. Schniedermann, Ann. d. Phys. [5] **13**, S. 761, 1932.

3) In einer bevorstehenden Veröffentlichung von F. Krüger und J. Krzosa wird gezeigt werden, daß bei den Palladium-Gold-Legierungen, auch bei elektrolytischer Beladung bei Zimmertemperatur, bei einer gewissen Goldkonzentration ein analoges Maximum der Löslichkeit existiert wie für die Palladium-Silber-Legierungen, das für thermische Beladung bei Temperaturen über 200° früher A. Sieverts (Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **92**, S. 329, 1913) gefunden hatte.

untersucht. Da über die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes für die unbeladenen Palladium-Gold-Legierungen keine völlige Einigkeit besteht [W. Stenzel und J. Weerts¹⁾ fanden das Vegardsche Gesetz der Additivität der Gitterkonstanten bestätigt, während S. Holgerssen und E. Sedström²⁾ eine Gitterkontraktion, also eine Abweichung vom Vegardschen Gesetz erhielten], wurde hier auch die Gitterstruktur der unbeladenen Palladium-Gold-Legierung bis zur Konzentration von 40% Gold untersucht.

I. Versuchsanordnung und Meßverfahren

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie die in der Arbeit von F. Krüger und G. Gehm³⁾ für die Bestimmung der Gitterkonstanten des wasserstoffbeladenen Palladiums beschriebene. Das Siemens-Reiniger-Veifa-Strahlen-Schutzrohr wurde bei einer Spannung von etwa 25 kV mit 20 mA belastet. Es wurde eine Kupferantikathode benutzt; die Cu-K_β -Linien wurden mit einer Nickelfolie ausgefiltert, benutzt wurden die beiden Cu-K_α -Linien Cu-K_{α_1} mit $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$ und Cu-K_{α_2} mit $\lambda = 1,543 \text{ \AA}$. Da die Röhre jedoch, offenbar wegen eines Niederschlags von Eisen auf der Antikathode, auch Eisenstrahlung lieferte, wurde auch die Eisenlinie $\lambda = 1,932 \text{ \AA}$ für die Auswertung der Filme mitverwertet.

Es wurden sowohl Aufnahmen auf zylindrischen Filmen wie auf Platten gemacht; letztere lieferten besonders die Glanzwinkel nahe bei 90° . Ein Beispiel für eine Zylinderfilmaufnahme, die auch die für die Auswertung im allgemeinen benutzten Reflexionen der hauptsächlichsten Netzebenen erkennen läßt, gibt Fig. 1.

Ein Beispiel für eine Plattenaufnahme zeigt Fig. 2.

Der Abstand der Linien konnte bei den Zylinderfilmaufnahmen bis auf 0,2 mm, bei den Plattenaufnahmen auf 0,5 mm genau gemessen werden. Das ergibt rund eine Genauigkeit von 0,002 \AA , die für die vorliegende Arbeit genügt.

Wie in den Arbeiten von G. Kettmann⁴⁾ und G. Sachs und J. Weerts⁵⁾ wurde auf den Glanzwinkel 90° extrapoliert. Als sehr bequem und genau erwies sich hierfür ein graphisches Verfahren.

1) W. Stenzel u. J. Weerts, Festschr. zum 50jährigen Bestehen der G. Siebert G. m. b. H. Hanau, 1932, S. 288.

2) S. Holgerssen u. E. Sedström, Ann. d. Phys. [4] **75**. S. 143. 1924.

3) F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. [5] **16**. S. 174. 1933.

4) G. Kettmann, Ztschr. f. Phys. **53**. S. 198. 1929.

5) G. Sachs u. J. Weerts, Ztschr. f. Phys. **60**. S. 481. 1930.

Untersucht wurden außer reinem Palladium und reinem Gold die Legierungen mit 10, 20, 30 und 40 Gewichtsprozent Gold.

Die Metalle und Legierungen waren von der Firma G. Siebert G. m. b. H., Hanau¹⁾ geliefert in Form von Drähten



Fig. 1. Zylinderfilmaufnahme

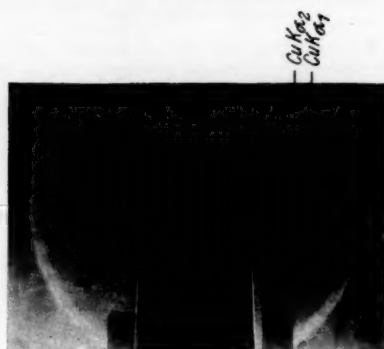


Fig. 2. Plattenaufnahme

von $3\frac{1}{2}$ — $4\frac{1}{2}$ cm Länge und quadratischem Querschnitt mit einer Kantenlänge von 1 mm.

Die Drähte wurden bei Zimmertemperatur elektrolytisch beladen in Intervallen, zwischen denen dann jeweils eine Röntgenaufnahme gemacht wurde. Die jeweils absorbierte Menge Wasserstoff wurde nach dem Verfahren von A. J. Berry²⁾

1) Für die lebenswürdige Überlassung der Drähte sei der Firma G. Siebert-Hanau auch hier der verbindlichste Dank ausgesprochen.

2) A. J. Berry, Journ. Chem. Soc. London **99**. S. 463. 1911.

gemessen, indem zwei Voltmeter, in deren einem der zu untersuchende Draht, in deren anderem ein Platindraht die Kathode bildeten, hintereinander geschaltet wurden. Die Differenz der entwickelten Wasserstoffmengen, in der Burette auf $\frac{1}{10}$ cm³ genau abgelesen und auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet, ergab die absorbierte Menge Wasserstoff. Als Elektrolyt diente Akkumulatorensäure. Um eine möglichst gleichmäßige Beladung über den Querschnitt der Drähte zu erhalten, wurde nur mit einer Stromstärke von 0,001 bis 0,002 Amp./cm² beladen. Eine Beladung dauerte im Anfangsstadium etwa $\frac{3}{4}$ Std., am Ende einer Beladungsserie mehrere Stunden.

Die Entladung der Drähte vom Wasserstoff wurde durch anodische Beladung mit Sauerstoff bewirkt, da einer Austreibung des Wasserstoffs durch Glühen der Drähte verschiedene Bedenken entgegenstanden. Um sicher zu gehen, daß auch geringe Spuren von Wasserstoff nicht zurückgeblieben waren, wurde nach jeder Entladung eine Röntgenaufnahme gemacht.

II. Meßergebnisse

1. Gitterkonstanten der unbeladenen Legierungen

Wie schon erwähnt, sollte zunächst die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes für die unbeladenen Legierungen geprüft werden. Die Ergebnisse meiner Messungen sind in Tab. 1 wiedergegeben, und zwar in der ersten Spalte die Gewichtsprocente Gold, in der zweiten die Atom-Procente Gold, in der dritten die gemessenen Gitterkonstanten, in der vierten die unter Voraussetzung der Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes aus den Gitterkonstanten des reinen Goldes und des reinen Palladiums berechnete Gitterkonstante und schließlich in Spalte 5 die Differenz der berechneten und gemessenen Werte der Gitterkonstanten.

Tabelle 1

Gewichts-% Au	Atom-% Au	Gemessene Gitterkonst.	Berechnete Gitterkonst.	Differenz d. Gitterkonst.
0	0	3,880	3,880	—
10	17,0	3,901	3,912	0,011
20	31,5	3,921	3,939	0,018
30	44,2	3,935	3,963	0,028
40	54,4	3,954	3,983	0,029
100	100	4,070	4,070	—

Fig. 3 gibt eine graphische Darstellung der Resultate.

Man sieht, daß kleine, aber deutliche Abweichungen vom Vegardschen Additivitätsgesetz im Sinne einer Kontraktion bei den Palladium-Gold-Legierungen vorhanden sind, die maximal bei den hier gemessenen Legierungen 0,029 ÅE betragen. Das bestätigt also die oben zitierten Messungen von S. Holgerssen und E. Sedström, die freilich einen kleineren Wert gefunden hatten.

2. Gitterkonstanten
der wasserstoffbeladenen
Pd-Au-Legierungen

Die Gitterkonstanten wurden nun bei verschieden starken Wasserstoffbeladungen der Legierungen verschiedenen Prozentgehaltes an Gold gemessen.

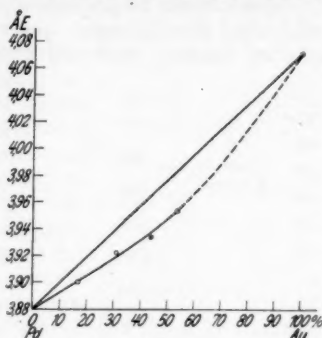


Fig. 3

a) Messungen an der Legierung mit 90% Palladium und 10% Gold

Die Ergebnisse dieser Meßreihe an der Legierung 90% Pd — 10% Au gibt Tab. 2 wieder, in der in der ersten Spalte die Wasserstoffkonzentration in Kubikzentimetern pro 100 mg Legierung, in der zweiten und dritten die Gitterkonstanten stehen.

Tabelle 2
90% Pd, 10% Au

Absorbiertes H ₂ in cm ³ /100 mg	Gitterkonstanten in ÅE	
0,79	3,912	
1,70	3,914	4,024
2,43	3,914	4,024
3,20		4,024
4,03		4,021
4,90		4,026
5,82		4,026
6,84		4,034
7,82		4,043

In Fig. 4 sind die Resultate graphisch dargestellt.

Aus den Aufnahmen folgt, daß hier ebenso wie bei den Palladium-Silber-Legierungen keine Strukturänderung, sondern

nur eine Gitterdehnung stattfindet, da die Linien dieselben sind wie bei reinem Palladium.

Nach einer anfänglich allmählich zunehmenden Dehnung wird der Gitterabstand konstant. Aber neben einem konstanten kleinen Wert der Gitterkonstanten, deren Wert um

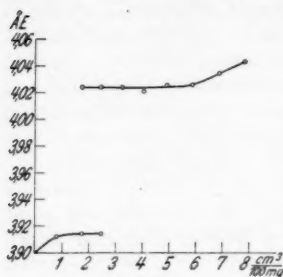


Fig. 4

0,013 Å über dem des reinen Palladiums liegt, findet sich in dem mittleren, ausgedehnten Konzentrationsintervall eine zweite Gitterkonstante mit höherem Wert (0,123 Å über dem Palladiumwert), wie dies Fig. 6 klar erkennen läßt. Erst von einer bestimmten Wasserstoffkonzentration an tritt ein Ansteigen der zweiten, höheren Gitterkonstanten proportional der Beladung ein. Die Verhältnisse liegen also ganz analog wie bei der wasserstoffbeladenen Palladium-Silber-Legierung entsprechender Silberkonzentration. Es sind also auch hier zwei Phasen vorhanden, die, wie bei Palladium-Silber, als zwei verschiedene gesättigte Lösungen des Wasserstoffs zu deuten sind. Die erste Phase ist voll ausgebildet bei einer Wasserstoffbeladung von etwa 0,9 cm³ pro 100 mg der Legierung, die zweite bei einer Wasserstoffkonzentration von etwa 5,8 cm³ pro 100 mg.

Eine zweite Versuchsreihe wurde angestellt, um festzustellen, ob etwa die zweite Phase durch allmähliche Dehnung aus der ersten hervorgeht, oder ob sie bei ihrem ersten Auftreten gleich ihre endgültige Gitterdehnung erkennen läßt. Die Messungen erstrecken sich nur auf das Koexistenzgebiet der beiden Phasen und sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3
90% Pd, 10% Au

Absorbiertes H ₂ in cm³/100 mg	Gitterkonstanten in Å
0,72	3,910
1,80	3,914 4,022
2,64	4,034
2,25	3,914
3,01	4,024

In Fig. 5 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Wie man sieht und wie wohl auch, zumal in Analogie zu dem Verhalten der Palladium-Silber-Legierungen, zu erwarten war, hat die zweite Phase bei ihrem ersten Erscheinen sogleich die endgültige volle Gitterdehnung. Das Herausfallen des Punktes *A* läßt sich wohl folgendermaßen deuten: Um die zweite Beladungsreihe mit dieser Legierung vornehmen zu können, mußte die vorher gesättigt gewesene Legierung vom Wasserstoff befreit werden, was durch Ausglühen geschah. Dabei scheinen sich die Absorptionsverhältnisse, wenigstens in bezug auf ihre Geschwindigkeit, in dem Sinne geändert zu haben, daß jetzt bei der angewandten Stromstärke von 0,002 Amp./cm² die Aufnahme-geschwindigkeit, bzw. die Diffusions-geschwindigkeit, in der Legierung überschritten war, so daß eine Übersättigung der Legierung an der Oberfläche eintrat, bevor in dem ganzen Volumen die zweite Phase voll ausgebildet war. Bei einer Beladung mit geringerer Stromdichte ergab sich der der Gitterkonstanten der zweiten gesättigten Lösung des Wasserstoffs in der Legierung entsprechende Punkt *B*.

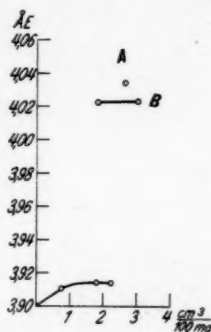


Fig. 5

Daß bei den unausgeglühten Legierungen die Diffusions-geschwindigkeit für die angewandte Stromstärke groß genug war, geht daraus hervor, daß eine Aufnahme einer mit Siegel-lack bedeckten Stelle der Legierung dieselbe Gitterkonstante lieferte, wie der übrige Teil der Legierung.

b) Meßergebnisse an der Legierung mit 80% Palladium und 20% Gold

Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

In Fig. 6 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Man sieht, daß auch hier in einem mittleren Konzentrationsintervall zwei Phasen gesättigter Lösungen vorhanden sind. Die Werte der Gitterkonstanten dieser beiden Phasen haben sich jedoch einander genähert, die der wasserstoffarmen Phase ist hier um 0,020 Å. gedehnt, die der Phase mit höherer Wasserstoffkonzentration um 0,07 Å.

Auch hier wurde das mittlere Konzentrationsintervall nochmals gesondert ausgemessen. Es zeigt sich, daß hier, ebenso wie bei der vorstehend behandelten Legierung, die

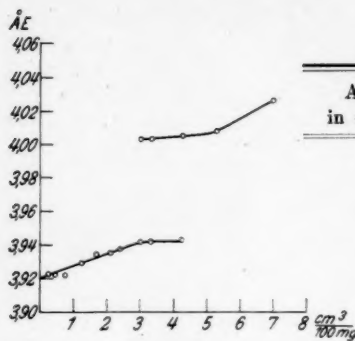


Fig. 6

Tabelle 4
80% Pd, 20% Au

Absorb. H ₂ in cm ³ /100 mg	Gitterkonstanten in Å
0,22	3,923
0,43	3,922
0,74	3,922
1,23	3,929
1,66	3,934
2,10	3,935
2,40	3,937
3,00	3,942 4,003
3,30	3,942 4,003
4,23	3,943 4,005
5,25	4,008
7,97	4,026

zweite, wasserstoffreichere Phase sich recht plötzlich ausbildet. Diese Messungen sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Die graphische Darstellung gibt Fig. 7.

Der Unterschied in der Steilheit des Anstieges der anfänglichen Kurve vor ihrem Horizontalwerden, also vor Beginn der vollständigen Ausbildung der ersten Phase, in Fig. 6 einerseits und in Fig. 7 andererseits, erklärt sich in folgender Weise: Bei den zu Fig. 6 gehörigen 10 Meßpunkten in diesem Kurventeil ging durch das zehnmahlige Anlöten und damit verbundene Erwärmen eines Teils des Drahtes trotz möglicher Beschleunigung so viel Wasserstoff verloren, daß während derselben ein nicht unerheblicher Teil des Wasserstoffs den Draht wieder

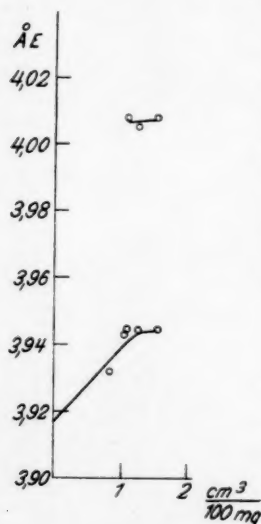


Fig. 7

Tabelle 5
80% Pd, 20% Au

Absorb. H ₂ in cm ³ /100 mg	Gitterkonstanten in Å
0,81	3,932
1,03	3,943
1,09	3,944 4,008
1,25	3,943 4,005
1,51	3,942 4,008

verließ. Es waren also die aus dem Elektrolyten aufgenommenen und gemessenen Wasserstoffmengen im Draht nicht mehr vorhanden. Daher mußte hier der erste Anstieg der Gitterdehnung mit steigender Wasserstoffladung zu schwach ausfallen. Richtiger ist also der steile Anstieg in Fig. 7, wo nur ein Zwischenpunkt gemessen wurde.

b) Meßergebnisse an der Legierung mit 70% Palladium und 30% Gold

Die entsprechenden Messungen für diese Legierung sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6
70% Pd, 30% Au

Absorb. H ₂ in cm ³ /100 mg	Gitterkonstanten in ÅE
0,86	3,963
1,81	3,964
2,32	4,005
3,08	4,003
4,02	4,003
4,68	4,021
5,41	4,021
6,00	4,026
6,72	4,026

Die Ergebnisse dieser Messung sind in Fig. 8 graphisch dargestellt.

Auch hier erkennen wir in einem mittleren Konzentrationsgebiet das Vorhandensein zweier Phasen; die wasserstoffärmere zeigt eine Gitterdehnung von 0,029 ÅE, die wasserstoffreichere eine solche von 0,068 ÅE. Die letzten gemessenen Gitterkonstanten bei höherer Konzentration (über 4,68 cm³/100 mg) liegen offenbar zu tief. Das erklärt sich daraus, daß zwischen Beladung und Aufnahme, die nicht immer sofort gemacht werden konnte, ein erheblicher Teil des Wasserstoffes, mit dem die Elektrode beladen war, bereits entwichen war wegen der Instabilität dieser konzentrierten Lösungen. In Wirklichkeit müßten die zugehörigen Meßpunkte auf der steil ansteigenden Geraden liegen.

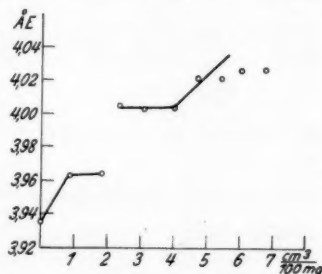


Fig. 8

d) Meßergebnisse an der Legierung mit 60% Palladium und 40% Gold

Die Messungen an dieser Legierung sind in Tab. 7 wieder-
gegeben.*

Tabelle 7

60% Pd, 40% Au

Absorb. H ₂ in cm ³ /100 mg	Gitterkonstanten in ÅE
0,72	3,954
2,09	3,968
2,85	3,986
3,54	3,996
4,25	3,996
5,46	3,996
6,42	4,017
—	—
2,03	3,983
3,03	3,981

In Fig. 9 sind die Meßergebnisse graphisch dargestellt.

Die Gitterkonstanten der beiden Phasen sind hier ein-
ander noch näher gerückt; die Gitterdehnung für die wasser-
stoffärmere Phase beträgt 0,029 ÅE, die für die wasser-
stoffreichere 0,042 ÅE. Die relativ starken Streuungen im
Anfangsteil der Kurve erklären sich daraus, daß die Messungen
aus verschiedenen Beladungs-
serien entnommen sind.

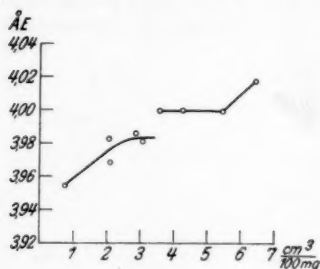


Fig. 9

In allen diesen Aufnah-
men zeigten sich stets dieselben
Spektrallinien, das flächenzen-
trierte kubische Gitter wird
also durch die Wasserstoff-
beladung nicht geändert, es

trat nur eine Dehnung des Gitters auf. Das Koexistenzgebiet
der beiden Phasen nimmt mit zunehmendem Goldgehalt der
Legierungen ständig ab, von 46 cm³/100 mg bei der Legierung
mit 10% Goldgehalt auf 3 cm³/100 mg bei der Legierung mit
40% Gold.

In Tab. 8 sind die Gitterkonstanten aller untersuchten unbeladenen Legierungen, ferner die ihrer wasserstoffarmen und ihrer wasserstoffreichen Phase und die Dehnungen beider wiedergegeben.

Tabelle 8

Gold- gehalt in %	Gitterkonstanten der			Dehnungen der	
	unbel. Phase	H ₂ -armen Phase	H ₂ -reichen Phase	H ₂ -armen Phase	H ₂ -reichen Phase
40	3,954	3,983	3,996	0,029	0,042
30	3,935	3,964	4,005	0,029	0,068
20	3,921	3,943	4,008	0,022	0,087
10	3,901	3,914	4,024	0,013	0,123
0	3,880	3,886	4,020	0,006	0,140

In Fig. 10 sind diese Ergebnisse graphisch dargestellt, indem als Abszisse der Goldgehalt der Legierung in Gewichtsprozenten und als Ordinaten die Gitterdehnung in ÅE sowohl für die wasserstoffarme wie die wasserstoffreiche Phase aufgetragen ist. Die durch die Punkte der wasserstoffarmen Phase gezogene Kurve nähert sich der durch die Punkte der wasserstoffreichen gezogenen immer mehr, bis beide bei der Legierung mit etwa 47 % Gold zusammen-
treffen. Das heißt also, daß in diesem Punkte nur noch eine wasserstoffgesättigte Phase vorhanden sein kann.

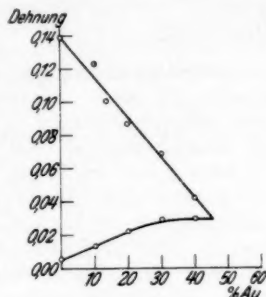


Fig. 10

Die Verhältnisse liegen hier also völlig analog wie bei den Palladium-Silber-Legierungen.

Zusammenfassung

Die röntgenographische Untersuchung der wasserstoffbeladenen Palladium-Gold-Legierungen ergab, daß sich diese Legierungen ganz analog verhalten wie die von F. Krüger und G. Gehm gemessenen Palladium-Silber-Legierungen. Auch hier bildet sich zunächst durch Wasserstoffbeladung eine gesättigte Lösung mit geringer Wasserstoffkonzentration, der eine bestimmte Dehnung des Gitters entspricht. Sobald diese Phase ausgebildet ist, erscheint zunächst neben ihr, dann allein ein

einer wasserstoffreicheren gesättigten Lösung entsprechendes, stärker gedehntes Gitter; erst wenn dieses voll ausgebildet ist, erfolgt ein weiteres Steigen der Gitterdehnung, proportional dem Wasserstoffdruck. Mit zunehmendem Goldgehalt der Legierung nähern sich die den beiden wasserstoffgesättigten Lösungen entsprechenden Gitter einander mehr und mehr, und entsprechend verkleinert sich ihr Konzentrationsbereich, in dem beide koexistent sind, bis bei einer Goldkonzentration von etwa 45% an beide Gitterdehnungen und also beide Phasen in eine zusammenfallen. Bis zu einem Gehalt von 40 Gewichts-Prozent Gold wurde an den unbeladenen Palladium-Gold-Legierungen, eine früher schon von S. Holgerssen und E. Sedström, kleine, aber deutliche Abweichungen vom Vegardschen Additionsgesetz der Kristallgitter im Sinne einer Kontraktion festgestellt.

Herrn Prof. Krüger sage ich für Anregungen zu dieser Arbeit und manchen Rat, Herrn Dr. Nähring für Unterstützung bei den röntgenographischen Aufnahmen, aufrichtigsten Dank.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 25. Januar 1934)

Unstetigkeiten bei der Umelektrisierung

Von H. Schönfeld

(Mitteilung aus dem Institut für Schwachstromtechnik
der Technischen Hochschule Dresden)

(Mit 21 Figuren)

§ 1. Übersicht

Untersuchungen an dem Phänomen, das in einer früheren Arbeit¹⁾ als „elektrischer Barkhauseneffekt am Seignettesalz“ bezeichnet wurde, zeigten das überraschende Ergebnis, daß der Effekt auch bei Temperaturen außerhalb der beiden Curiepunkte vorhanden ist.²⁾ Da das Seignettesalz in diesem Zustand abnorme dielektrische Eigenschaften nicht mehr besitzt, führte die gemachte Beobachtung zu der merkwürdigen Vermutung, daß auch Dielektrika von normalem dielektrischen Verhalten den Effekt aufweisen könnten. Das Experiment bestätigte diese Vermutung: Bei einer Anzahl Dielektrika tritt bei stetiger Umelektrisierung, d. h. bei stetigem Ändern der Feldstärke von einer Richtung über den Wert Null gehend zur entgegengesetzten Feldrichtung, außer einer stetigen auch eine *unstetige Änderung* der Oberflächenladung auf von gleichem Charakter, wie sie am Seignettesalz beobachtet wird (Teil A der Arbeit).

Dieser nach den bisherigen Anschauungen über den Bau der Dielektrika völlig unerwartete experimentelle Befund stellte die Deutung des Phänomens als Analogon zum Barkhauseneffekt in Frage. Ein Feststellen der Eigenschaften des Effektes war nötig (Teil B), um wenigstens die einfachsten Deutungen kritisieren zu können (Teil C).

Die vorliegende Arbeit erhebt keineswegs Anspruch auf Erschöpfung des Problems. Ihr Hauptwert soll in der Ausführung des Effektes und der angewandten Untersuchungsmethoden sowie in der kritischen Beurteilung der experimentellen Aussagen liegen.

1) M. Kluge u. H. Schönfeld, Naturw. 20. S. 194. 1933.

2) Die Aussage des Verf.s auf der Gautagung der Physikalischen Gesellschaft (Freiberg, Juni 1933), daß der Effekt jenseits der Curiepunkte verschwindet, ergab sich aus der Verwendung konstanter Umelektrisierungsspannung. Vgl. § 12b.

Teil A

**Methoden zur Beobachtung des Effektes
und Kritik an den Aussagen der Experimente**

§ 2. Methode I.

**Beobachtung des Effektes mit dem Lautsprecher
bei Anlegen eines Wechselfeldes**

Das Dielektrikum wird praktischerweise untersucht als Medium zwischen den Elektroden eines Plattenkondensators. Für eine Reihe von Experimenten wurden die handelsüblichen Block-, Wickel- oder Becherkondensatoren von etwa 100 cm Kapazität an mit wenigstens 1000 Volt Prüfspannung verwendet. Alle Versuche wurden, um von äußeren elektromagnetischen Störungen unbeeinflusst zu sein, in einem abgeschirmten Käfig vorgenommen, in den die Zuleitungen über Siebketten eingeführt waren.

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung von Methode I. Zum stetigen Umelektrisieren des Dielektrikums im Kondensator C

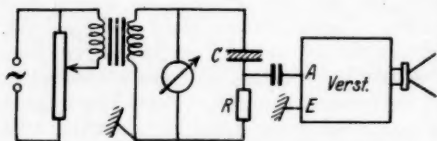


Fig. 1. Versuchsanordnung von Methode I

dient die herauftransformierte, bis etwa 1000 Volt regulierbare Wechselspannung von 50 Hz. Die Untersuchung des Ladestromes von C erfolgt durch Beobachten des Span-

nungsabfalles über dem Widerstand R (10^3 — 10^6 Ohm). Dieser Spannungsabfall wird über einen kleinen Kopplungskondensator Antennen- und Erdbuchse eines üblichen Rundfunkempfängers zugeführt. Da dessen Eingangsstufe eine Hochfrequenzstufe ist, gelangt die 50 Perioden-Wechselspannung nicht zum Lautsprecher. Wenn wir etwas in ihm hören, so müssen in dem Ladestrom hochfrequente Komponenten enthalten sein, die in dem vom Empfänger verstärkten Frequenzbereich liegen, und die Amplituden dieser Hochfrequenzen müssen tonfrequent schwanken. Der Lautsprecher gibt also eine ganz bestimmte Feinstruktur des untersuchten Ladestromes wieder.

Versuchsergebnis: Beim Erhöhen der Spannung ist von etwa 300 Volt an (bei den handelsüblichen Blockkondensatoren bei Zimmertemperatur) meist scharf einsetzend — d. h. bis auf etwa 10 Volt genau bestimmbar — im Lautsprecher Prasseln hörbar. Mit zunehmender Spannung wird es lauter, und beim Erniedrigen der Spannung verschwindet es beim gleichen Wert, bei dem es einsetzte. Im Klangcharakter gleicht es völlig dem

Geräusch, das man mit einem Rundfunkgerät beim Auftreten elektrischer Glimmerscheinungen hört. Die weiteren Untersuchungen werden aber ergeben, daß es sich bei dem Effekt nicht um ein solches Glimmen handeln kann.

§ 3. Methode II.

Beobachtung des Effektes mit dem Oszillographen bei Anlegen eines Wechselfeldes

Die Beobachtung mit dem Oszillographen ermöglicht ein klareres Bild von den im § 2 erhaltenen Vorgängen. Die interessierenden Größen, die Spannung u am Kondensator, seine Elektrizitätsmenge q und das Prasseln seien mit ihm aufgezeichnet. Die Umelektrisierung des Dielektrikums erfolgt wieder mit der Wechselspannung von 50 Hz, damit als Oszillograph der Sechsschleifen-Oszillograph von Siemens verwendet werden kann, der durch seinen Synchronmotorantrieb ein gutes Beobachten und Photographieren¹⁾ der stehenden Bilder gestattet.

In der Versuchsschaltung (Fig. 2) ist das Prinzipielle der Methode I zu erkennen. C bezeichnet wieder den zu untersuchenden Kondensator. Der Widerstand R und der Verstärker haben die gleiche Funktion wie oben. Aus Sicherheitsgründen, und um Verzeichnungen durch Erdkapazitäten zu vermeiden, wurden alle Oszillographenschleifen an Erdpotential gelegt.

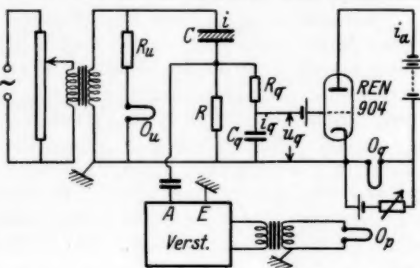


Fig. 2. Versuchsanordnung von Methode II

Die Spannung u am Kondensator zeichnet die Schleife O_u auf, denn der Spannungsabfall über R und die auftretende Phasenverschiebung sind bei der Größe der verwendeten Schaltelemente zu vernachlässigen (vgl. unten).

Die Elektrizitätsmenge q auf dem Kondensator wird durch Integration seines Ladestromes i mittels eines C - R -Gliedes erhalten. Denn unter der Voraussetzung:

$$R_q \gg \frac{1}{\omega_0 C_q} \quad \text{und} \quad R_q \gg R,$$

1) Für das Leihen eines großen Compound-Verschlusses danke ich der Firma Zeiss-Ikon bestens.

wobei ω_0 die tiefste der im Wechselstrom enthaltenen Frequenzen ist, ergibt sich:

$$i_q = i \frac{R}{R_q}; \quad u_q = \frac{1}{C_q} \int i_q dt = \frac{R}{C_q R_q} q.$$

Die Spannung u_q wird durch eine Röhre verstärkt. Arbeiten wir im mittleren Gebiet der Röhrenkennlinie, so daß die Steilheit S konstant ist, folgt:

$$i_a = S u_q = \text{const } q.$$

Der Anodenruhestrom durch die Schleife wird kompensiert. Die Schleifen O_q und O_u sind vom gleichen Typ gewählt, um Verzeichnungen, die die Schleifen selbst verursachen, für u und q gleich zu machen. Die Eigenfrequenz der Schleifen ohne Öldämpfung beträgt $f_0 = 900 \text{ Hz.}^1$

Das *Prasseln* wird von der Schleife O_p ($f_0 = 6300 \text{ Hz}$) aufgezeichnet. Sie ist durch einen Übertrager an das Endrohr des Verstärkers angepaßt. Um störendes Netzbrummen zu vermeiden, wird ein Empfänger für Anschluß an das Gleichstromnetz verwendet.

V Versuchsergebnis: Die Figg. 3a und 3b zeigen zwei nach dieser Methode aufgenommene Oszillogramme von einem Telefunkenblockkondensator (Glimmer, $C = 2500 \text{ cm}$). In Fig. 3a beträgt die Kondensatorspannung $u_{\text{eff.}} = 300 \text{ Volt}$. Sie liegt wenig unterhalb der Spannung, bei der die Knacke einsetzen ($u_{\text{eff.}} = 305 \text{ Volt}$); in Fig. 3b ist die Kondensatorspannung höher: $u_{\text{eff.}} = 500 \text{ Volt}$. Die Maßstäbe von q und u wurden in den Oszillogrammen durch Parallelwiderstände zu den Schleifen geändert. Jedes Oszillogramm wurde nur einmal vom Lichtzeiger beschrieben. Die Größen der Schaltelemente sind:

$$C_q = 50000 \text{ cm}; \quad R_q = 5 \text{ MOhm}; \quad R = 150000 \text{ Ohm}.$$

Zwei Aussagen der Oszillogramme fallen als besonders charakteristisch auf: 1. Das *Prasseln* ruft keinerlei gröbere Veränderungen der q - und u -Kurve hervor. 2. Das *Prasseln* setzt bei einer Spannung von etwa 0 Volt ein, dauert an bis zum

1) Die Elektrizitätsmenge q hätte ebenso aufgezeichnet werden können durch Abgreifen der Spannung über einen mit C in Reihe geschalteten Kondensator, die dann über ein Elektronenrohr der Oszillographenschleife zugeführt wird. Es wurde die obige Methode gewählt, da sie neben der gleichzeitigen Verwendung von R eine einfachere Kritik ermöglicht.

folgenden Spannungsextremwert und verschwindet, sowie dieser überschritten ist.

Visuell zeigt sich das Prasseln als ein unruhiges, sich immer änderndes Zittern des Lichtzeigers.

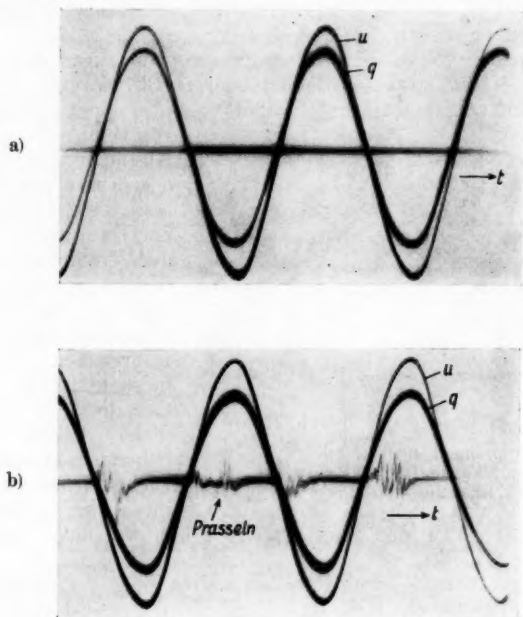


Fig. 3. Oszillogramme nach Methode II.

- a) Spannung wenig unterhalb der „Einsatzspannung“
 b) Spannung höher als die „Einsatzspannung“

§ 4. Methode III.

Beobachtung des Effektes mit dem Braunschen Rohr bei Anlegen einer Wechselspannung

Die vorliegende Methode eignet sich weniger zur exakten Untersuchung des Effektes als Methode II. Ihr Vorteil liegt in der lebendigeren Anschaulichkeit besonders bei den Betrachtungen am Seignettesalz. Im Prinzip gleicht sie völlig der Methode II, nur tritt an Stelle des Oszillographen das Braunsche Rohr als Anzeiginstrument.

Als Braunsch'sches Rohr wird eins mit zwei Paaren von Ablenkplatten verwendet. Die Elektrizitätsmenge q auf dem Kondensator wird als Ordinate, die Spannung u an ihm als Abszisse geschrieben. Das Prasseln wird einer der zwei Ordinaten oder besser beiden überlagert. Man erwartet dann, daß an den Stellen, wo das Prasseln auftritt, die Kurve q über u verwaschen erscheint.

Versuchsergebnis: Fig. 4a zeigt eine auf diese Art aufgenommene Photographie (Belichtungszeit 12 Sek.) von einem Telefunkenblockkondensator ($C = 2500$ cm) bei einer Spannung von 1000 Volt_{eff.} Die Abweichungen der q - u -Kurve von einer Geraden rühren in der Hauptsache von der Verzeichnung des Objektivs durch die Wölbung des Fluoreszenzschirmes des Rohres her. Visuell betrachtet wird die Gerade von ganz dicht beieinanderliegenden, unruhigen Lichtstrichen fast auf ihrer ganzen Länge

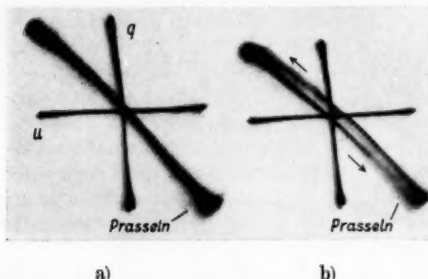


Fig. 4. Aufnahmen nach Methode III von einem Glimmerkondensator. Bei b) Hin- und Rückweg getrennt

überschrieben. In der Photographie sehen wir davon leider nur rußige Flächen.

In Fig. 4b sind durch Parallelschalten eines Widerstandes zum Kondensator C Hin- und Rückweg der q - u -Kurve getrennt geschrieben. Wir erkennen: Das Prasseln setzt ein, wenn die Spannung etwa den Wert Null durchläuft. Es hält an bis zum Erreichen des Extremwertes und verschwindet, sobald dieser überschritten ist.

Fig. 5 gibt bis auf einige Einzelheiten die Versuchsschaltung wieder. Die Schaltelemente der Methode II sind hier nur dahin bemessen, daß das Braunsch'sche Rohr gut angesteuert wird, wozu Spannungen von etwa 150 Volt_{ampl.} erforderlich sind.

Die Spannung u wird an einem hochohmigen Potentiometer abgegriffen. Die Elektrizitätsmenge q ergibt sich wieder durch Integration des Kondensatorladestromes. Als Verstärkeröhre wird diesmal wegen ihres größeren verzerrungsfreien Aussteuerbereiches eine Penthode (RENS 1374d) verwendet, die natürlich nicht wie bei Methode II im Kurzschluß, sondern

im Leerlauf arbeitet. Die beiden $5\ \mu\text{F}$ -Kondensatoren trennen die Stromkreise. Der Widerstand von $500\ \text{k}\Omega$ gibt der unteren Platte des Braunschens Rohres ein definiertes Potential. Die Spannungsschwankungen im Ausgang des Verstärkers (Prasseln) werden durch die Übertrager \bar{U}_1 und \bar{U}_2 hochtransformiert und der q - und u -Ablenkung überlagert. Ein (in der Schaltskizze nicht eingezeichnet) achtpoliger Schalter mit drei Ruhestellungen ermöglicht durch einfaches Umschalten das Zeichnen der q - u -Kurve mit Prasseln und der Ordinatenachsen ohne Prasseln. Die Bilder auf dem Braunschens Rohr werden z. T. direkt mit Hilfe eines Storchschnabels vom Fluoreszenzschirm abgezeichnet.

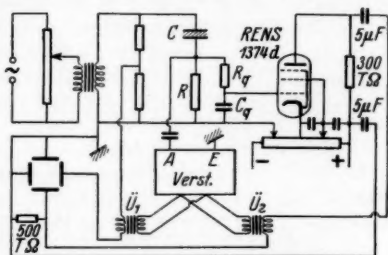


Fig. 5. Versuchsanordnung von Methode III

§ 5. Methode IV.

Beobachtung des Effektes bei einmaligem Umelektrisieren in beliebig langer Zeit

Diese Methode gestattet die klarste Analyse des Effektes, da das Umelektrisieren des Kondensatordielektrikums auf Zeiten von etwa 1 Min. Dauer ausgedehnt werden kann.

Zum Umelektrisieren dient eine Kondensatorbatterie, deren Wirkungsweise Fig. 6 im Prinzip zeigt. Zwei Kondensatoren C_a und C_b werden auf die Spannungen $2U$ bzw. U in der in der Figur durch Vorzeichen bezeichneten Weise aufgeladen und geschaltet, so daß zwischen den Klemmen AB eine Spannung U liegt, derart, daß A negativ und B positiv ist. Wird der Kondensator C_a über einen Widerstand entladen, so läuft die Spannung zwischen AB über den Wert Null wieder bis zum Wert U , der bei völliger Entladung von C_a erreicht ist. Nur ist in diesem Zustand A positiv und B negativ. Für eine derartige Umelektrisierung eines an AB angeschlossenen

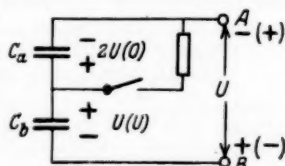


Fig. 6. Das Prinzip der Umelektrisierungsbatterie von Methode IV

Kondensators sei im folgenden zur Abkürzung der Ausdruck „Umelektrisierung von $-U$ auf $+U$ “ gebraucht.

Die Versuchsschaltung ist in Fig. 7 wiedergegeben. Berücksichtigt man, daß $A B$ die Klemmen sind, die die Umelektrisierungsspannung führen, so ist das Prinzipielle der Methoden I—III leicht zu erkennen. Dem Untersuchungskondensator C , dem Widerstand R (meist 5 MOhm) und dem Verstärker kommen die gleichen Funktionen zu wie oben.

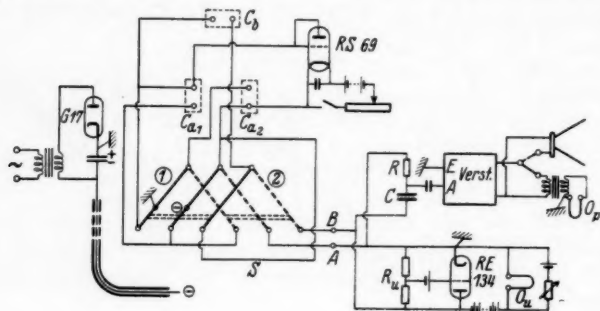


Fig. 7. Versuchsanordnung von Methode IV

Als Verstärker kann hierbei — ein weiterer Vorteil dieser Methode — auch einer mit niederfrequenter Eingangsstufe verwendet werden. Es diente dazu der Photozellenverstärker von Siemens, an den noch die Tonfrequenzstufe eines Radioapparates angeschlossen war. Als Verstärker mit hochfrequentem Eingang wurde wieder ein Rundfunkempfänger benutzt.

Das Umelektrisieren von C wird mit der Kondensatorbatterie C_{a1} , C_{a2} , C_b bewerkstelligt. Als Kondensatoren bewährten sich gut wegen ihrer hohen Zeitkonstante ($\tau = 1500$ Sek.) $4 \mu F$ -Becherkondensatoren von Baugatz mit 3000 Volt Prüfspannung. Das schnelle Betriebsfertigmachen der Batterie ermöglicht ein elfpoliger Schalter S mit zwei Ruhelagen. In Stellung 1 erfolgt die Aufladung der drei Kondensatoren auf die Spannung U . In Stellung 2 werden C_{a1} und C_{a2} hintereinandergeschaltet, so daß an ihren Endklemmen die Spannung $2U$ auftritt, und gleichzeitig wird diesem Aggregat C_a der Kondensator C_b entgegengeschaltet, womit die Batterie mit den Anschlüssen $A B$ zum Umelektrisieren gebrauchsfertig ist. Das Aggregat C_a wird durch den Sättigungsstrom eines Elektronenrohres (RS 69 als Diode geschaltet) entladen, womit drei

Vorteile gegenüber der Verwendung konstanter Widerstände erreicht werden: 1. Die Entladung geht mit einem einigermaßen konstanten dU/dt vor sich. 2. Die Größe des dU/dt ist in einfacher Weise durch den Heizstrom des Elektronenrohres stetig zu regulieren. 3. Der Endwert der Spannung wird plötzlich, nicht asymptotisch erreicht.

Eine Hochspannungsgleichrichteranlage liefert die Spannung für die Kondensatorbatterie. Da der Tonfrequenzverstärker außerordentlich empfindlich für jedes Netzgeräusch war, wurde der Gleichrichter außerhalb des Käfigs aufgebaut, und für die Ladung der Kondensatorbatterie die Verbindung zu ihr durch ein transportables Kabel hergestellt. Die Batterie ist dadurch beim Umelektrisieren frei von jedem Anschluß an ein Stromnetz.

Die Spannung u am Kondensator beobachtet man entweder visuell am statischen Voltmeter oder man läßt sie von der Oszillographenschleife O_u aufzeichnen. Hierfür steuert der Spannungsabfall über einen Teil (etwa 100 kOhm) des Widerstandes R_u (10^8 Ohm) den Anodenstrom eines Elektronenrohres im geradlinigen Teil der Charakteristik aus, so daß $I_a = \text{const } u$ ist. Der Anodenruhestrom wird wieder kompensiert. Den Maßstab im Oszillogramm ergibt eine Eichung.

Als Oszillograph dient der Zweischleifensozillograph von Siemens mit Photographiereinrichtung. Ein mehrfach untergesetztes Vorgelege läßt die Umdrehungsgeschwindigkeit der Photographiertrommel bis auf ganz geringe Werte herab regulieren. Es ist bei der gesamten Schaltung darauf geachtet, daß alle Batterien und Oszillographenschleifen Erdpotential haben.

Das *Prasseln* wird entweder im Lautsprecher abgehört oder durch die zweite Schleife des Oszillographen aufgezeichnet.

Versuchsergebnis: Wir laden den Kondensator C auf eine Spannung von z. B. 1000 Volt auf. Solange diese Spannung konstant bleibt, herrscht im Lautsprecher völlige Ruhe. Beginnt dann durch Einschalten der Heizung der Diode die Umelektrisierung, so hält diese völlige Ruhe an, bis die Spannung etwa auf den Wert Null gesunken ist. Dann aber, d. h. wenn etwa die Feldstärke am Untersuchungskondensator ihre Richtung umkehrt, und in der neuen Richtung wächst, ist lautes Prasseln, oder besser, das Geräusch einer raschen Aufeinanderfolge scharfer Knacke hörbar. Es verschwindet plötzlich, sowie die Spannung auf ihrem konstanten Endwert angelangt ist. Nur noch vereinzelte, ganz diskrete Knacke sind kurze Zeit hörbar.

Dann herrscht wieder völlige Ruhe im Lautsprecher. Es besteht kein Unterschied, ob der Verstärker mit tonfrequentem oder mit hochfrequentem Eingang verwendet wird.

Das Oszillogramm Fig. 8 gibt diesen Vorgang an einem Sabablockkondensator (Glimmer) von 5000 cm Kapazität bei einer Umelektrisierung von -1000 auf $+1000$ Volt anschaulich wieder. Es wurde niederfrequent verstärkt. Die Zeit t ist die Abszisse, als Ordinate wurden die Spannung u und das Prasseln geschrieben. Die Nulllinien dieser beiden Ordinaten

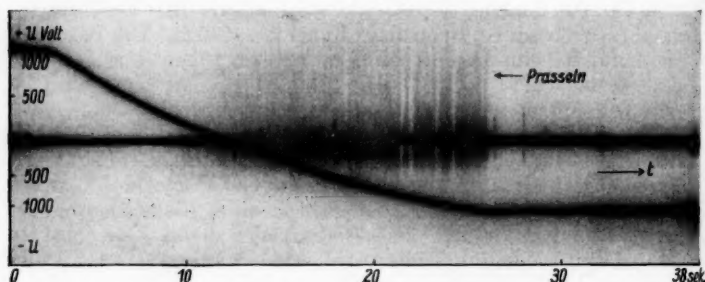


Fig. 8. Oszillogramm nach Methode IV von einem Glimmerkondensator. Die Stellen, an denen das kontinuierliche Prasseln unterbrochen ist, rühren von einer Übersteuerung des Verstärkers her

liegen (wie in allen Oszillogrammen dieser Art) zusammen. Das Oszillogramm überstreicht ein Zeitintervall von $T = 38$ Sek., und gibt einen Teil der Vorgänge vor und nach dem Umelektrisieren des Kondensators wieder, wo er also unter konstanter Spannung steht. Die Aussagen des Oszillogrammes decken sich völlig mit den oben angeführten direkten Wahrnehmungen.

§ 6. Kritik an den Aussagen der Experimente von den Methoden I–IV

Das Ziel dieses Paragraphen ist, die Aussagen der obigen Experimente auf ihre Glaubwürdigkeit hin zu prüfen. Zunächst interessiert die Frage, ob sich der Sitz der Ursache für das Auftreten der Knacke tatsächlich in dem untersuchten Kondensator befindet.

Es gibt drei Wege zur Beantwortung dieser Frage. Erster Weg: Wir entfernen den Kondensator C , sorgen aber dafür, daß die anderen Schaltelemente unter gleichen Versuchsbedingungen arbeiten wie früher; oder zweiter Weg: Wir lassen

den Kondensator C unter den früheren Versuchsbedingungen, entfernen aber soweit als möglich die anderen Schaltelemente und prüfen die noch übrigbleibenden auf ihren Einfluß auf das Prasseln nach; oder dritter Weg: Wir entfernen keine Schaltelemente aus dem Versuchsaufbau und halten alle Versuchsbedingungen konstant mit Ausnahme der des Kondensators. Ihn unterwerfen wir geänderten Bedingungen.

Erster Weg: Der Kondensator C wird durch einen Widerstand passender Größe ersetzt, d. h. in den Schaltungen I—III durch einen Widerstand $R_{\text{ers.}} = \frac{1}{2\pi \cdot 50 \cdot C}$, in der Schaltung der Methode IV durch einen von mehreren (20) MOhm. Während in den Methoden I—III bei Vorhandensein des Kondensators C das Prasseln bei etwa 300 Volt einsetzte, ist es jetzt in dem untersuchten Bereich von 2000 Volt nicht festzustellen. Nur in Methode IV tritt es bei Spannungen von über 1000 Volt auf. Es wird um so lauter, je kleiner der Ersatzwiderstand für C ist. Aber selbst, wenn C kurzgeschlossen wird, ist dieses Prasseln noch so schwach, daß es gegenüber dem beim Umelektrisieren eines Kondensators von 500 cm Kapazität auftretenden ohne weiteres vernachlässigbar ist. Da in dieser Schaltung im Gegensatz zu den drei oben untersuchten noch Kondensatoren (C_a, C_b) enthalten sind, liegt die Vermutung nahe, diese Kondensatoren als Ursache des nach Entfernung von C beobachteten Prasselns anzusehen, und die bei Vorhandensein von C in der Schaltung auftretenden viel stärkeren Knacke dem Kondensator C selbst zuzuschreiben. Zum Beweis der Richtigkeit dieser Vermutung seien noch die Wege 2 und 3 beschritten.¹⁾

Zweiter Weg: Wir reduzieren die Schaltelemente der Methoden I—III dahin, daß nur noch der Schiebewiderstand, der Transformator und der an dessen Sekundärseite direkt angeschlossene Kondensator C übrig bleiben. Das Prasseln führen wir dem Verstärker zu, indem wir die Antenne in Nähe des Kondensators oder seiner Zuleitungen halten. Im Lautsprecher ertönt Prasseln vom gleichen Klangcharakter und unter denselben Versuchsbedingungen wie früher. Im Oszillograph gleicht es völlig dem von Fig. 3b. Es verschwindet, wenn die Leitung zum Kondensator unterbrochen wird.

Dritter Weg: Wir kühlen in den Methoden I—IV den Kondensator, an den so hohe Spannung angelegt ist, daß er

1) Nach den Ergebnissen des § 11 müssen die Kondensatoren C_{a1} und C_{a2} , die beim Umelektrisieren entladen werden, Prasseln zeigen, wenn das Umelektrisieren mit hohen Spannungen begonnen wird.

bei Zimmertemperatur das Prasseln zeigt, ab, indem wir ihn z. B. über flüssige Luft halten. Das Prasseln verschwindet. Beim Erwärmen tritt es wieder auf. Besonders eindrucksvoll ist dieser Versuch bei den Methoden I—III, da er dort in ununterbrochener Folge wiederholt werden kann.

Alle Versuchsergebnisse der drei Wege, die zur Beantwortung der Frage a) eingeschlagen wurden, führen zu dem gleichen Schluß: Zwischen den Klemmen des Kondensators *C* ist der Ort, der die Ursache für das Auftreten des Prasselns enthält.

Weiterhin ist zur Beurteilung der experimentellen Aussagen noch die Frage von besonderem Interesse, ob die Spannung am untersuchten Kondensator und das Prasseln ohne Zeitverschiebung gegeneinander aufgezeichnet werden. Bei der Methode IV ist natürlich wegen der Langsamkeit des Umelektrisierungsprozesses eine zeitrichtige Aufzeichnung garantiert. Aber auch für die Methoden II und III ergibt die Rechnung unter Zugrundelegen der Daten der verwendeten Schaltelemente in Übereinstimmung mit dem Experiment, daß Spannung und Prasseln ohne Phasenverschiebung wiedergegeben werden, wobei die Genauigkeit $\pm 5^\circ$ beträgt.

Zusammengefaßt sagen die Versuchsergebnisse des Teiles A aus: Bei stetiger Umelektrisierung zeigt der Ladestrom einer großen Anzahl von Kondensatoren bei mikroskopischer Betrachtung Unstetigkeiten, die im Lautsprecher sich als Knacke dartun. Sie entstehen durch Vorgänge zwischen den Kondensatorklemmen. Die Knacke treten bei den benutzten Versuchsbedingungen etwa beim Spannungsdurchgang durch Null auf und verschwinden, sowie die Spannung konstant ist oder ihren Extremwert überschritten hat. Sie enthalten ton- und hochfrequente Komponenten.

Teil B

Einige Eigenschaften des Effektes

§ 7. An welchen Substanzen tritt der Effekt auf?

Die Zahl der untersuchten Medien ist zu gering, als daß eine Klassifizierung getroffen werden könnte. Von den Substanzen im festen Aggregatzustand wurden untersucht Glimmer und Seignette als Vertreter der Körper kristalliner Struktur, Zelluloid und die Dielektrika von Kondensatorwickeln als Körper völlig amorphon Aufbaues. Bei allen trat der Effekt auf. Bei den Flüssigkeiten war er vorhanden an Glas als zäher Flüssigkeit. Die nicht polaren Substanzen Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zeigten ihn nicht bis zur Durchschlagsspannung. Die Untersuchungen an polaren Flüssigkeiten scheiterten vor-

läufig an deren zu großer Leitfähigkeit. Bei Luft trat der Effekt ebenso nicht auf bis zur Durchschlagsspannung.

Elektrische Durchschläge verursachen ebenfalls ein Geräusch im Lautsprecher. Aber jedem, der mit dem erwähnten Effekt experimentiert, wird sofort das Wesensfremde des Umelektrisierungs- und des Durchschlagsgeräusches auffallen: Beim Erhöhen der Kondensatorwechselspannung setzt das Umelektrisierungsgeräusch plötzlich ein und zwar in Form rasch aufeinanderfolgender Knacke (Prasseln), wobei die Zeitfolge der Knacke durch Vergrößern der Spannung nicht zu beeinflussen ist. Beim Durchschlag hingegen treten bei Spannungserhöhung zunächst ganz diskrete, in weiten, unregelmäßigen Zeitabständen auseinanderliegende Knacke auf, die immer häufiger aufeinander folgen, je größer die Spannung wird, und die schließlich in ein kontinuierliches Prasseln übergehen, das ganz ähnlich dem Umelektrisierungsprasseln klingt. Im Oszillograph betrachtet, liegt dieses Durchschlagsprasseln nie beim Durchgang der Spannung durch Null, sondern mehr oder weniger symmetrisch zum Spannungsextremwert. Ferner ist das Einsetzen des Durchschlags außerordentlich abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden, und es hinterläßt den Eindruck des Zusammenwirkens zufälliger Parameter. Das Einsetzen des Umelektrisierungsprasseln ist jedoch in keiner Weise durch die Elektroden zu beeinflussen, auch nicht durch den Druck, mit dem sie gegen das Dielektrikum gepreßt werden. Dieses Prasseln erscheint als etwas Regelmäßiges, als eine zum Dielektrikum gehörende Eigenschaft. Am klarsten tritt der Wesensunterschied des Durchschlages und des untersuchten Effektes bei Anwendung der Methode IV hervor. Beim Durchschlag ist hierbei im Lautsprecher ein von Poltern und Zischen begleitetes „Tacken“ hörbar, das zeitlich nicht so rasch aufeinanderfolgt, daß sich ein Prasseln ergibt. Es tritt besonders stark auf, wenn die Spannung ihren konstanten Extremwert besitzt. Nie aber ist es bei der Spannung Null oder bei Spannungen von wenigen hundert Volt zu erhalten. Im Charakter ist dieses Geräusch also völlig verschieden von dem im § 5 beschriebenen Prasseln.

§ 8. Die mittlere Größe der Elektrizitätsmenge, die einem Knack zukommt und der Anteil der unstetigen Elektrizitätsmenge an der gesamten bei Umelektrisierung

Die mittlere Größe der unstetig sich ändernden Elektrizitätsmenge, die einem Knack zukommt, wurde bez. ihrer Größenordnung bestimmt durch Vergleich mit künstlich er-

zeugten Knacken gleichen Klangcharakters und gleicher Lautstärke, deren Größe meßbar ist. Die Nachbildung der Knacke liefert in verblüffend guter Weise die Schaltung von Fig. 9: Der Kondensator C' (Kapazität etwa 40 cm mit Zuleitungen),

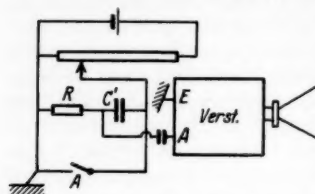


Fig. 9. Anordnung zur Bestimmung der Größenordnung der Knacke

der an Stelle des sonstigen Kondensators C tritt, wird durch den Unterbrecher A über den Widerstand R (5 MOhm wie bei Methode IV) plötzlich auf- und entladen. Die dadurch auftretenden Knacke hört man im Tonfrequenzverstärker ab. Um wie bei dem wirklichen Prasseln die Knacke in unregelmäßiger, rascher Aufeinanderfolge zu erhalten, diente als Unterbrecher A eine Feile, über die die Enden von Litzendraht geführt wurden. Die Lautstärke der Knacke wurde durch oszillographische Aufzeichnung bestimmt. Die ungefähre Größe ΔQ , die einem Knack des Prassel-effektes zukommt, der die Amplitude des Geräusches in den Oszillogrammen der Methode IV bestimmt, also eines großen Knackes, ergab sich hiernach zu: $\Delta Q \approx 4 \cdot 10^{-12}$ Coulomb \approx Ladung von 10^7 Elektronen.

Wie groß ist nun der Anteil der bei einer Umelektrisierung sich unstetig ändernden Elektrizitätsmenge an der gesamten? Als Hilfs-

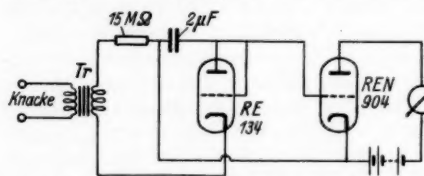


Fig. 10. Apparatur zur Bestimmung der Summe des Prasselgeräusches

mittel dient hierzu die Apparatur von Fig. 10, die die Summe der bei einer Umelektrisierung nach Methode IV auftretenden Effektivwerte der Knacke anzeigt. Die durch die Knacke

im Verstärkerausgang auftretenden Spannungsimpulse laden vermittels des ersten Rohres den Kondensator von $2 \mu\text{F}$ auf eine Gleichspannung auf. Wegen des hohen Vorschaltwiderstandes von 15 MOhm , der die Zeitkonstante des C - R -Gliedes groß gegen die Dauer eines Knackes macht, steigt durch jeden Knack die Spannung des Kondensators um einen Betrag, der etwa dem Spannungsimpuls proportional ist, vorausgesetzt, daß die Spannung an der Sekundärseite des Transformators Tr stets groß ist gegen die Kondensatorspannung.

Der Anodenstrom des zweiten Elektronenrohres gibt die Höhe der Kondensatorspannung an.

Ein Kondensator C von 2500 cm Kapazität wurde nach Methode IV von +1000 auf -1000 Volt umelektrisiert und die Summe der bei dieser Umelektrisierung auftretenden Effektivwerte der Knacke aufgenommen. Die Schwankungen dieser Summe waren kleiner als 10%. Auch war der Wert bei einer Umelektrisierungszeit von 5 und 20 Sek. der gleiche. Das besagt, daß die zeitliche Aufeinanderfolge der einzelnen Knacke nicht so rasch ist, daß sie sich gegenseitig überdecken. Nun erzeugen wir, um eine Eichung der Apparatur zu ersparen, in der gleichen Zeit die gleiche Summe der Effektivwerte von nachgebildeten Knacken der Größe $\Delta Q = 4 \cdot 10^{-12}$ Coulomb. Zur Feststellung der dazu erforderlichen Zahl der Knacke wird als Unterbrecher A ein Zahnrad (73 Zähne) verwendet, auf dessen Kranz eine Feder als Kontaktgeber läuft.

Es sind 1500 solche große Knacke notwendig, um die gesamte geforderte unstetige Elektrizitätsmenge hervorzubringen. Sie beträgt also $6 \cdot 10^{-9}$ Coulomb. Da sich beim obigen Umelektrisierungsprozeß die Elektrizitätsmenge insgesamt um $5 \cdot 10^{-6}$ Coulomb änderte, macht der Anteil der unstetig sich ändernden an der gesamten Elektrizitätsmenge unter den betreffenden Versuchsbedingungen etwa 1% aus. Diese Angabe ist, wie aus der benutzten Methode hervorgeht, nur bezüglich ihrer Größenordnung zu werten.

§ 9. Die Irreversibilität des Prasselns

Ein Kondensator wird nach Methode IV umelektrisiert. Im Gebiet des Prasselns sei die stetige Spannungsänderung

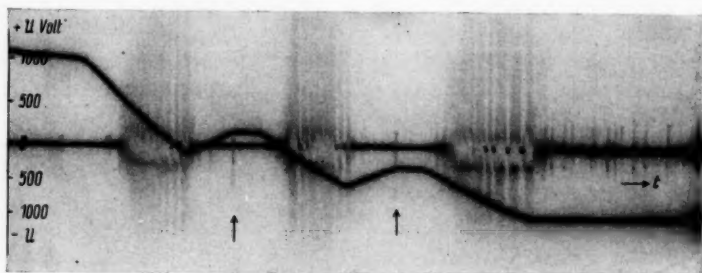


Fig. 11. Die Irreversibilität des Prasselns. Aufnahme nach Methode IV bei zweimaliger Spannungsumkehr. Zeitdauer 25 Sek. Das Prasseln an den mit Pfeil bezeichneten Stellen rührt von Schaltimpulsen her

unterbrochen, und die Spannung durchlaufe einen kleineren Bereich in entgegengesetzter Richtung, um sich dann wieder im ursprünglichen Sinne weiter zu ändern. Diese Umkehr des Spannungsverlaufes vermittelt das Abschalten der Heizung der Diode und das gleichzeitige Entladen des Batteriekondensators C_b (vgl. Fig. 7) über einen Hochohmwiderstand. Fig. 11 zeigt ein Versuchsergebnis von einem Telefunkenkondensator (2500 cm) bei einer Umelektrisierung von -1100 auf $+1000$ Volt in 25 Sek. mit zweimaliger Spannungsumkehr. Sowie die Spannung sich im rückläufigen Sinne ändert, hört das Prasseln auf, und es setzt bei Änderung im ursprünglichen Sinne erst bei der Spannung ein, bei der der rückläufige Prozeß begonnen hatte. Das Prasseln ist also bezüglich des Spannungsverlaufes irreversibel.¹⁾

§ 10. Die Einsatzspannung U_e .

a) U_e in Abhängigkeit von der überlagerten Gleichspannung

Bei den Methoden I, II, III, bei denen das Dielektrikum mit Wechselspannung umelektrisiert wurde, wurde erwähnt, daß bei Erhöhung der Kondensatorspannung das Prasseln

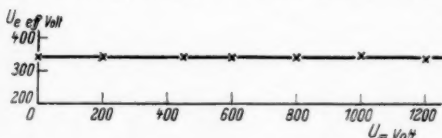


Fig. 12. Einsatzspannung in Abhängigkeit von der überlagerten Gleichspannung

meist scharf bei einer bestimmten Spannung einsetzt. Diese Spannung sei als Einsatzspannung U_e bezeichnet. Wir überlagern der Wechselspannung am Kondensator C

noch eine variable Gleichspannung $U_ =$ durch einen in Reihe mit C liegenden, auf $U_ =$ aufgeladenen Kondensator von $4 \mu\text{F}$. Wie Fig. 12 zeigt, ist bei Änderung von $U_ =$ von $0-1200$ Volt (beim Umelektrisieren mit 50 Hz) die Einsatzspannung unabhängig von der überlagerten Gleichspannung. Die Oszillogramme von einem Kondensator ($U_{e \text{ eff.}} = 375$ Volt), die bei einer Umelektrisierungsspannung $U_{\text{eff.}} = 400$ Volt aufgenommen wurden, waren bei Spannungen $U_ = 0$ Volt und $U_ = 1200$ Volt völlig gleich.

b) U_e in Abhängigkeit von der Dicke d des Dielektrikums bei konstanter Temperatur T

Es wurde Glimmer in einem Plattenkondensator nach Methode I untersucht. Die Einsatzspannung ist an ein und

1) Vgl. § 11.

demselben Glimmerblatt bei gleichbleibender Temperatur unabhängig von Material, Form, Größe und Auflagedruck der Elektroden. Für die nachfolgenden Versuchsreihen wurden Kupferfolien von $0,9 \text{ cm}^2$ Fläche verwendet. Die Änderung der Dicke d des Glimmers geschah durch Spalten oder Aufeinanderlegen von Glimmerplatten der verschiedensten Herkunft. In dem Versuchsergebnis (Fig. 13) überrascht die gute Einreihung der Werte der Einsatzspannungen, die von so ganz verschiedenen Glimmerstücken aufgenommen wurden, zu einem gesetzmäßigen Verlauf der Form:

$$U_e = U_a + E_b \cdot d$$

für

$$T = \text{const.}$$

Es ist weiterhin auffallend, daß die Extrapolation auf unendlich dünne Glimmerblättchen besagt, daß bei diesen eine endliche Spannung U_a zur Erzeugung des Prasselns nötig ist. Die Kurve für $T = -5,5^\circ$ zeigt, daß die Spannung U_a offenbar mit abnehmender Temperatur wächst. Die der Neigung der Geraden entsprechende Größe E_b , die die Dimension einer Feldstärke hat, scheint nach diesem einen Versuchsergebnis weniger temperaturabhängig zu sein.

c) U_e in Abhängigkeit von der Temperatur T des Dielektrikums bei konstanter Dicke d

In § 6 wurde ein Demonstrationsversuch angegeben, der die Temperaturabhängigkeit des Prasselns qualitativ zeigt. Quantitativ ist sie für ein Glimmerblättchen ($d = 0,05 \text{ mm}$) in Fig. 14 wiedergegeben. Mit zunehmender Temperatur nimmt

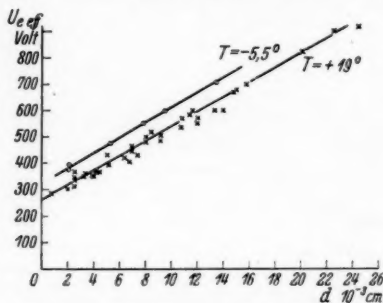


Fig. 13. Einsatzspannung in Abhängigkeit von der Dicke des Dielektrikums (Glimmer); $T = \text{const}$

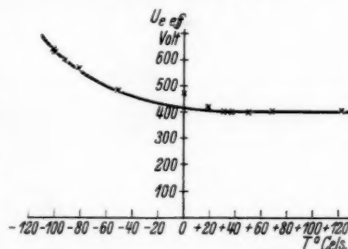


Fig. 14. Einsatzspannung in Abhängigkeit von der Temperatur (Glimmer); $d = 0,05 \text{ mm}$

die Einsatzspannung ab, um sich asymptotisch einem Endwert zu nähern. Zum Vergleich wurde die Kapazität eines Glimmerkondensators gemessen, der den gleichen Temperaturen wie

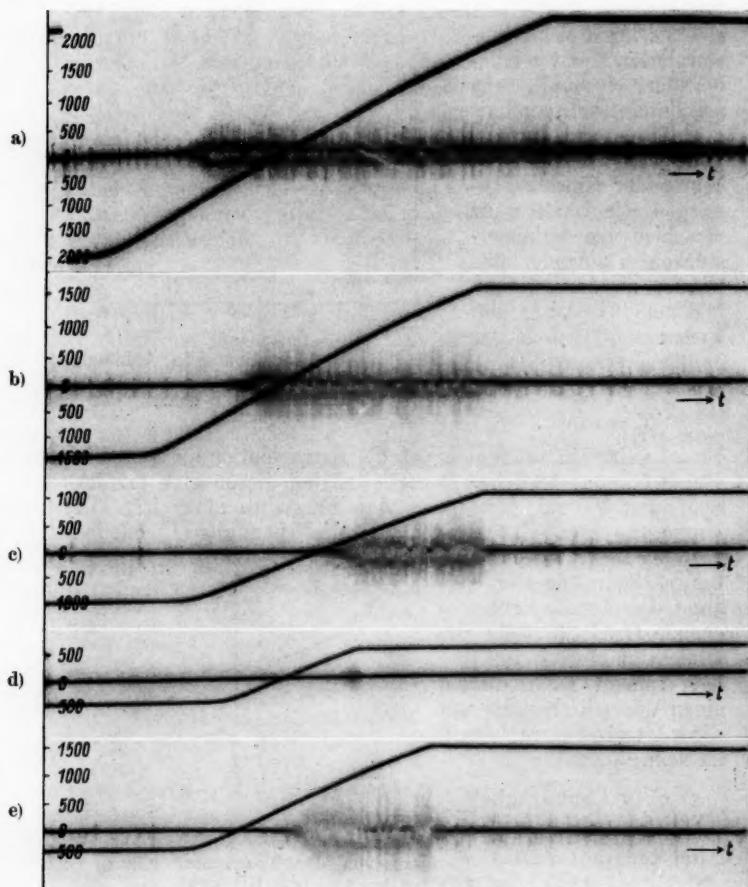


Fig. 15. Der reversible Spannungsbereich bei einmaliger langsamer Umelektrisierung in Abhängigkeit von der Umelektrisierungsspannung. Bei a) und b) rühren die einzelnen „Knacke“ vor Beginn des Prasselns vom Lecken des Kondensators der Gleichrichteranlage her

das untersuchte Glimmerblättchen ausgesetzt war. Sie blieb bis auf wenigstens 5% konstant.

§ 11. Der reversible Spannungsbereich ΔU ,

a) Bei langsamer Umelektrisierung

Der Spannungsbereich, der durchlaufen werden kann, ohne daß Prasseln auftritt, sei als reversibler Spannungsbereich bezeichnet. Seine Abhängigkeit von der Umelektrisierungsspannung U werde für einen Glimmerkondensator nach Methode IV untersucht. Zur Erzielung eindeutiger Anfangsbedingungen wird der Kondensator vor jedem Versuch von $+U$ auf $-U$ umelektrisiert, dann von der Kondensatorbatterie getrennt und schließlich, wenn diese auf $+U$ wieder aufgeladen ist, an sie angeschlossen. Die zeitliche Spannungsänderung betrug 500 Volt/sec und blieb konstant.

Die Umelektrisierungsspannungen U hatten die Werte: 2000, 1500, 1000 und 500 Volt. Wie die Figg. 15 a, b, c, d zeigen, setzt das Prasseln stets ein, nachdem eine Spannung von 1000 Volt durchlaufen war. Bei Umelektrisierungsspannungen, die kleiner als 500 Volt sind, tritt es also nicht auf, während es bei der Umelektrisierung von $+500$ auf -1500 Volt bei -500 Volt einsetzt, und bis zur Erreichung des Wertes -1500 Volt anhält. Bei langsamer einmaliger Umelektrisierung ist also (bei Glimmer für Spannungen bis zu 2000 Volt) der reversible Spannungsbereich unabhängig von der Umelektrisierungsspannung.

Eine dreimalige langsame Umelektrisierung läßt sich nach dem in § 12 angeführten Verfahren erhalten, wenn man nur die Spannung genügend weit rücklaufen läßt. Ein Versuchs-

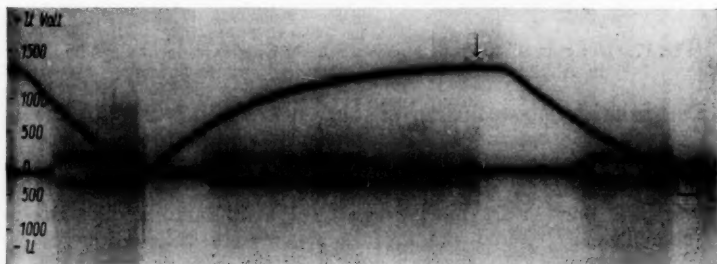


Fig. 16. Der reversible Spannungsbereich bei langsamer mehrmaliger Umelektrisierung. An der durch Pfeil bezeichneten Stelle wurde geschaltet, die Spannung bleibt für kurze Zeit konstant, kein Prasseln! (Vgl. Fig. 11)

ergebnis — leider wurde ein anderer Kondensator als in den vorhergehenden Untersuchungen verwandt — zeigt Fig. 16 bei einer Zeitdauer $T = 25$ Sek. Die Anfangsspannung von 1700 Volt ist nicht in ihr zu sehen. Jedesmal, nachdem in einer der beiden Richtungen etwa 750 Volt durchlaufen sind, setzt das Prasseln ein. Im Verein mit der obigen Aussage resultiert also: Bei langsamer, mehrmaliger Umelektrisierung ist der reversible Spannungsbereich unabhängig (bei den verwendeten Versuchsbedingungen) von der Umelektrisierungsspannung. Die Meßgenauigkeit beträgt wie im nachfolgenden Abschnitt b) etwa ± 100 Volt.

b) Umelektrisierung mit 50 Hz

Bei Umelektrisierung mit 50 Hz hingegen nimmt bei Glimmer der reversible Spannungsbereich mit zunehmender

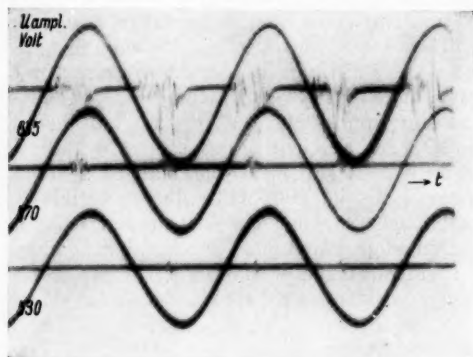


Fig. 17. Der reversible Spannungsbereich bei Umelektrisierung mit 50 Hz in Abhängigkeit von der Umelektrisierungsspannung

Umelektrisierungsspannung U ab, wie Fig. 17 zeigt. Die Einsatzspannung des Untersuchungskondensators betrug $U_{e \text{ ampl.}} = 520$ Volt. Bei dieser Umelektrisierungsspannung trat das Prasseln an den Spannungsextremwerten auf. Der reversible Bereich ist hierbei also $\Delta U_r = 1040$ Volt. Mit zunehmendem U hören die Knacke zwar stets beim Erreichen des Spannungsextremwertes auf, aber ihr Einsatz verschiebt sich rascher, als einem $\Delta U_r = 1040$ Volt entspricht, in Richtung der negativen Zeitachse. Bei $U_{\text{ampl.}} = 635$ Volt liegt er schon bei dem Durchgang der Spannung durch den Wert Null. ΔU_r beträgt hierbei also nur 635 Volt.

§ 12. Der Effekt am Seignettesalz

a) Das Hochfrequenzfeld eines Seignettesalz-kondensators

In § 6 wurde erwähnt, daß von einem Kondensator, der Prasseln zeigt, sich ein hochfrequentes Störungsfeld ausbreitet. Es sei genauer untersucht. Als Dielektrikum wird Seignettesalz bei Zimmertemperatur mit Elektroden senkrecht zur „a“-Achse verwendet, da die Dicke d viel größer gewählt werden kann als bei Glimmer, um den Effekt noch bei niedrigen Spannungen zu erzeugen. Mit 50 Hz wurde umelektrisiert.

Der verwendete Seignettequader¹⁾ hatte die Größe

$$a \cdot b \cdot c = 3,5 \cdot 1,7 \cdot 0,68 \text{ cm.}$$

In Fig. 18a sind E seine Elektroden, P Hartgummiplatten. Der Kondensator wurde durch die Messingklemme K in etwa 2 mm Abstand über einer mit Millimeterpapier bespannten, horizontalen Holzplatte ($z = 0$) gehalten; die Fläche ac lag parallel zu ihr. Die Stromzufuhr Z erfolgte, um das Hochfrequenzfeld möglichst wenig zu stören, durch abgeschirmte Kabel, die unmittelbar zur Sekundärseite des Transformators führten, in vertikaler Richtung von unten. Als Antenne diente ein 22 mm langer, gerader Draht, dessen Weiterführung zum Verstärkereingang abgeschirmt war. Der Wechselstrom im Verstärker Ausgang ist ein Maß für die Stärke des untersuchten Hochfrequenzfeldes.

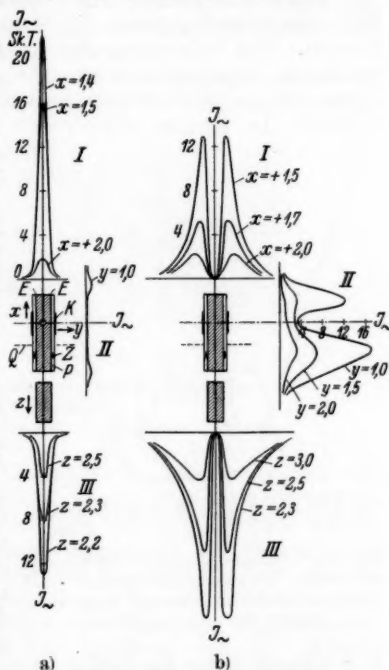


Fig. 18. Hochfrequenzfelder.

a) Seignettesaltkondensator
b) Von außen zugeführte Hochfrequenz

1) Seignettesaltkondensatoren wurden dem Institut freundlicherweise von Herrn Prof. Möller, Hamburg, und große Seignettesalzkristalle von der Firma Neufeld & Kuhnke durch Vermittlung von Herrn Dipl.-Ing. Hagemann geschenkt. Beiden Herren danke ich bestens.

Die Kurvenscharen I bzw. II ergaben sich beim Abtasten in verschiedenen Ebenen $x = \text{const}$ bzw. $y = \text{const}$, wobei die Antenne parallel zur z -Achse lag, und ihre Spitze auf der Ebene $z = 0$ aufstand. Entsprechend geschah das Abtasten für Ebenen $z = \text{const}$ (Antennenspitze auf Ebene Q , $x = -1,5$ cm, Kurvenschar III).

Die starke Strahlung in Richtung x und z besagt, daß der Kristall, und zwar sein gesamtes Innere, der Generator der Hochfrequenz ist. Die Richtung y ist durch die über den Transformator kurzgeschlossenen Elektroden abgeschirmt.

Fig. 18b zeigt zur Gegenüberstellung das Hochfrequenzfeld, das entsteht, wenn die Strahlung von den Elektroden ausgeht. Der Seignettequader wurde durch ein gleichgroßes, trockenes Holzstück ersetzt. Die Elektroden wurden durch einen mit $\omega = 5000$ modulierten Hochfrequenzsender ($\lambda = 415$ m) gespeist. In dem zu erwartenden Bild ist deutlich die Abschirmung durch die Klemme K und die Wirkung der Zuführungen zu den Elektroden zu erkennen.

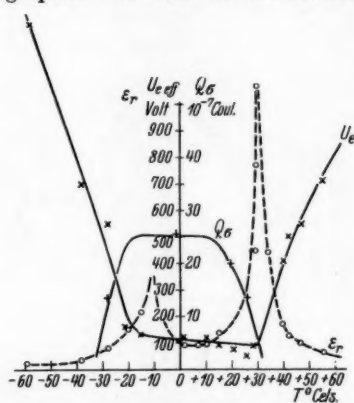


Fig. 19. Seignettesalz. Einsatzspannung, reversible Dielektrizitätskonstante und Sättigungselektrizitätsmenge in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Kristall hatte die Größe 3,1·2,4·0,35 cm. Die Elektrode lagen senkrecht zur „a“-Achsen.

Fig. 19 zeigt, daß die Einsatzspannung bei Temperaturen innerhalb der beiden Curiepunkte außerordentlich niedrige Werte besitzt und für Temperaturen jenseits dieser beiden Punkte rasch

b) Abhängigkeit der Einsatzspannung von der Temperatur bei konstanter Dicke

Diese Untersuchung wurde vorgenommen, da das innere Feld von Seignettesalz außerordentlich temperaturabhängig ist.¹⁾ Um zu sehen, mit welcher Größe die Einsatzspannung im Zusammenhang steht, wurde noch die reversible Dielektrizitätskonstante ϵ_r und die Sättigungselektrizitätsmenge Q_s aufgenommen.

1) Ausführliche Literaturangabe über Seignettesalz bei: E. Schwartz, ENT. 19. S. 481. 1932.

ansteigt. Q_s nimmt etwa einen entgegengesetzten Verlauf, während ϵ_r mit U_s offenbar nichts zu tun hat, man könnte ϵ_r höchstens mit dem zweiten Differentialquotienten der Kurve vergleichen.

c) An welchen Stellen der Hysteresekurve tritt das Prasseln auf?

Seignettesalz zeigt bekanntlich beim Umelektrisieren im Temperaturbereich zwischen den beiden Curiepunkten eine Hysteresiskurve, wenn die dielektrische Verschiebung über der Feldstärke aufgetragen wird. Die Stellen, an denen das Prasseln auftritt, wurden nach der anschaulichen Methode III mit dem Braunschen Rohr ermittelt.

Bei Vergrößerung der Umelektrisierungsspannung setzt das Prasseln weit vor Erreichen der Sättigungsspannung ein

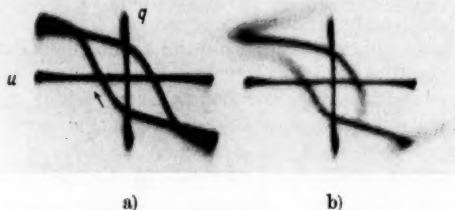


Fig. 20. Hysteresekurven von Seignettesalz.
a) Ohne überlagertes Prasseln
b) Die gleiche Kurve mit überlagertem Prasseln

und zwar am Extremwert der Spannung. Bei weiterem Erhöhen verschwindet es stets nach Überschreiten des Spannungsextremwertes. Bemerkenswert ist, daß das Prasseln auftritt bei Sättigung (besonders stark, genau wie bei Glimmer bei hohen Spannungswerten), und daß es unabhängig ist von der Steilheit der Hysteresiskurve (Fig. 20). Das Prasseln zeigt qualitativ in Abhängigkeit von der Spannung für Seignette den gleichen Verlauf wie für Glimmer und die anderen Dielektriken. Diese Aussagen bestätigen ebenso die nach Methode II und IV aufgenommenen Oszillogramme.¹⁾

1) Zwei Oszillogramme von einem Seignettekondensator, der leider beim weiteren Experimentieren zersprang, zeigten starkes Prasseln etwa bei der Spannung Null und Abnehmen zum Spannungsextremwert, wie es dem Barkhauseneffekt entsprechen würde. Von keinem Seignettekondensator konnte später ein ähnliches Bild erhalten werden.

Versuchsreihen am Seignettesalz, die nach Methode III in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten wurden, zeigten qualitativ gegenüber Fig. 20 nichts Neues.

§ 13. Sonstige Beobachtungen an dem Effekt

a) Die höchsten in dem Effekt enthaltenen Frequenzen liegen oberhalb $5 \cdot 10^8$ Hz, da nach Methode I das Prasseln bei Verwendung eines Kurzwellenempfängers (kleinster Wellenbereich $\lambda = 15$ m) noch festgestellt wurde.

b) Einfluß von Licht: Bei Seignettesalz tritt keine grobe Beeinflussung des Effektes bei Beleuchten mit einer 40 Wattlampe auf.

c) Einfluß von Druck: Die Einsatzspannung ist bei Glimmer durch mäßigen Druck nicht zu verändern.

d) Einfluß durch Magnetfelder: Ein Magnetfeld der Stärke von 5000 Gauss beeinflusste den Effekt nicht.

e) Prasseln durch Temperaturänderung: Bei konstanter Umelektrisierungsspannung ist nach Methode IV bei Glimmer das Prasseln viel schwächer bei Temperaturen der flüssigen Luft als bei Zimmertemperatur. Hiernach und ebenso nach den Aussagen von § 10c sollte man erwarten, daß Prasseln auftritt, wenn ein Glimmerkondensator, der bei der Temperatur von flüssiger Luft umelektrisiert wird, dann, während die konstante Endspannung an ihm liegt, in heißes Quecksilber gebracht wird. Dieser Versuch zeigte kein eindeutiges Ergebnis.

Teil C

Bemerkungen zur Deutung des Effektes

Es versteht sich von selbst, daß das Versuchsmaterial viel zu gering ist, um eine Deutung des Effektes zuzulassen, die unbedingte Richtigkeit für sich beanspruchen könnte. Das vorliegende Material gestattet nur in bescheidenem Maße anzugeben, welche physikalischen Bilder, die für den ersten Augenschein als Deutung des Effektes möglich wären, unzutreffend und welche mehr oder weniger wahrscheinlich sind. Für die weiteren Untersuchungen an dem Phänomen sind diese Erklärungsversuche von Vorteil. Sie sind dadurch erschwert, daß der Effekt mikroskopischer Natur ist, und daß es nicht gelang, einen einzelnen Knack herzustellen (etwa durch Verwendung eines ganz dünnen Glimmerblättchens), und diesen einzelnen in seinem Verhalten genau zu verfolgen.

Eine Erleichterung in der Auswahl der möglichen physikalischen Bilder gewährt die Feststellung, daß der Sitz des Effektes im Innern des Dielektrikums ist (§ 12a). Es führt somit zu Widersprüchen, den Effekt *Vorgängen an der Ober-*

fläche der Dielektrika zuzuschreiben. Als solche wären etwa möglich mikroskopische Funkenbildung in der (sicher an manchen Stellen vorhandenen) Luftschicht zwischen den Elektroden und dem Dielektrikum oder mechanisches Vibrieren der Elektroden an einzelnen Stellen. Daß die Verwendung von Quecksilber als Elektrodenmaterial oder eine Veränderung des Auflagedruckes der Elektroden den Effekt nicht beeinflussen, ist eine weitere Bestätigung der obigen Aussage. Auch Kriechströme längs der Oberfläche des Dielektrikums, die ja Vorgänge in seinem Inneren vortäuschen würden, scheiden zur Deutung aus. Denn bei Glimmer änderte sich der Effekt nicht, wenn ein kleines Glimmerblättchen durch eine gleich dünne, viel größere Scheibe ersetzt wurde, wodurch sich der Weg der Kriechströme etwa auf den 20fachen Wert vergrößerte. Auch läßt diese Annahme die Spannungsabhängigkeit des Effektes nicht erklären.

Als Vorgänge im Inneren des Dielektrikums, die Prasseln hervorrufen könnten, kommen in erster Linie *elektrische Durchschläge* in Betracht. Freilich können es nicht solche Durchschläge sein, die eine leitende Verbindung zwischen den beiden Elektroden herstellen. Denn in diesem Falle müßte das Prasseln in den Aufnahmen der Methoden II und III symmetrisch zu den Spannungsextremwerten liegen und in den Oszillogrammen nach Methode IV dort am stärksten auftreten, wo die Spannung ihren konstanten Endwert erreicht. Der Effekt müßte somit Durchschlägen in kleinen, örtlich getrennt liegenden Gebieten zugeordnet werden. Vielleicht ließe sich auch ein Ersatzschaltbild, aufgebaut aus Funkenstrecken, Kapazitäten und Leitwerten finden, das dem mikroskopischen Aufbau des Dielektrikums entsprechen könnte, und den Eigenschaften des Prasseffektes gerecht wird. Aber das gesamte Gepräge des Effektes, seine Klangfarbe bei langsamem Umelektrisieren, seine Spannungsabhängigkeit und seine Änderungen mit der Temperatur bei Seignette lassen diese Deutung weniger wahrscheinlich erscheinen als die nachfolgende.

Der Effekt läßt sich als Analogon zum *Barkhauseneffekt* der Ferromagnetika ansehen. Als Voraussetzung hierzu muß die Existenz spontan elektrisierter Bezirke angenommen werden. Diese Annahme scheint nicht unmöglich, da solche Bezirke beim Seignettesalz und den ähnlichen Mischkristallen als sicher nachgewiesen zu betrachten sind.¹⁾ Andererseits bereitet das

1) P. Kobeko u. I. Kurtchatow, Ztschr. f. Phys. **66**. S. 192. 1930; M. Kurtchatow u. M. Erimejew, Phys. Ztschr. d. Sowj.-U. 1. S. 140. 1932.

Verhalten der Dielektrika wie Glimmer usw. dieser Vorstellung Schwierigkeiten. Die Ladungen der Bezirke würden bei Glimmer 10^{-12} Coulomb betragen. Sie müßten (etwa auf

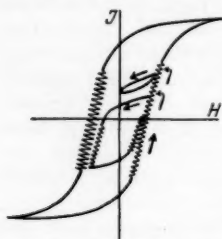


Fig. 21. Der Barkhausen-effekt am Eisen

Grund mechanischer Kräfte) zwei ausgezeichnete Lagen besitzen, nämlich in Richtung und entgegengesetzt der Richtung des Feldes, aus denen sie sich durch die Feldkräfte um einen bestimmten Winkel stetig herausdrehen lassen, um bei weiterer Erhöhung des Feldes plötzlich in die entgegengesetzte Lage umzuklappen. Dieses Bild würde die Existenz des reversiblen Spannungsbereiches, der Einsatzspannung und ihre Unabhängigkeit von der überlagerten Gleich-

spannung zwanglos erklären. Das analoge Verhalten des Eisens zeigt Fig. 21, wo die Stellen, an denen etwa Barkhausensprünge auftreten würden, angedeutet sind.

Das starke Ansteigen der Einsatzspannung mit fallender Temperatur bei Glimmer sagt aus, daß die Bezirke immer unbeweglicher werden. Für einzelne Dipole ist diese Erscheinung bekannt durch Erreras Versuche über die Umelektrisierung von Eis.¹⁾

Wenn sich so unter Annahme des Barkhauseneffektes eine Anzahl Eigenschaften des Phänomens gut erklären lassen, so bietet doch die Beantwortung aller Fragen, die den Zusammenhang zwischen Prasseln und Hysteresekurve berühren, Schwierigkeiten. Ebenso steht es um die Erklärung der Größe U_a von § 10. Die Versuche werden fortgesetzt, und es ist zu hoffen, daß neue Ergebnisse bald eine klare Deutung des Effektes herbeiführen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor H. Barkhausen, danke ich aufrichtig für seine vielen Anregungen und sein stetes Interesse, mit dem er jederzeit meine Arbeit förderte.

1) Errera, Journ. d. Phys. 5. S. 304. 1924.

Dresden, Institut für Schwachstromtechnik der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 20. Januar 1934)

Das Prinzip von Le Chatelier und Braun

Von Max Planck

(Auszugsweise veröffentlicht in den Sitzungsberichten
der Preussischen Akademie der Wissenschaften vom 1. März 1934.)

§ 1. Im Jahre 1884 stellte Le Chatelier¹⁾, von gewissen speziellen Sätzen der Thermochemie ausgehend, ein allgemeines Prinzip auf, welches einige Jahre später von F. Braun²⁾ noch erweitert wurde. Es bezieht sich auf das stabile Gleichgewicht eines physikalischen oder chemischen Gebildes, dessen Zustand durch zwei Parameter bestimmt ist, und enthält eine Aussage über die Richtung, in der sich der zweite Parameter verändert, wenn der erste Parameter durch die Einwirkung einer äußeren Kraft eine gewisse Verschiebung erleidet. Diese Änderung soll nämlich immer so vor sich gehen, daß durch sie die Verschiebung des ersten Parameters verkleinert wird.

So ist z. B. bei einem Gas der Gleichgewichtszustand bestimmt durch das Volumen (erster Parameter) und durch die Temperatur (zweiter Parameter). Vergrößert man durch Erniedrigung des äußeren Drucks das Volumen, so ändert sich die Temperatur in dem Sinne, daß das Volumen verkleinert wird, d. h. das Gas kühlt sich ab, und umgekehrt.

Ein anderes Beispiel liefert die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Temperatur. Erhöht man die Temperatur eines chemisch veränderlichen, im Gleichgewichtszustand befindlichen Körpersystems, so erfolgt die chemische Umwandlung in dem Sinne, daß sich die Temperatur erniedrigt, d. h. daß Wärme absorbiert wird, und umgekehrt.

In jedem dieser Fälle hat die Änderung des zweiten Parameters den Erfolg, die Verschiebung des ersten Parameters bis zu einem gewissen Grade rückgängig zu machen und damit das Gebilde dem ursprünglichen Gleichgewichtszustand wieder anzunähern. Daher kann man die Bedeutung des Prinzips sich

1) Le Chatelier, Compt. rend. 99. S. 786. 1884.

2) F. Braun, Ztschr. f. phys. Chem. 1. S. 259. 1887.

auch durch eine Art teleologischer Betrachtung veranschaulichen, indem man sich vorstellt, daß die Natur gewissermaßen ein Interesse daran besitzt, den ursprünglichen Gleichgewichtszustand mit allen möglichen Mitteln aufrecht zu erhalten. Das Gebilde wehrt sich gewissermaßen gegen äußere Einwirkungen, es ist bestrebt, die Folgen solcher Einwirkungen möglichst abzuschwächen. Wenn also der erste Parameter durch eine äußere Störung aus seiner Gleichgewichtslage verdrängt worden ist, so kommt der zweite von der Störung nicht direkt betroffene Parameter gewissermaßen aus eigenem Antrieb dem ersten zu Hilfe, er stärkt ihn in seinem Widerstand gegen die äußere Einwirkung, indem er sich so ändert, daß der Effekt der Störung gemildert wird.¹⁾

Durch diese Deutung erhält das Prinzip einen allgemeineren Charakter, es kündigt eine gewisse in der Natur herrschende regulierende Tendenz an, und es liegt die Frage nahe, ob es nicht auch außerhalb der Physik und Chemie eine gewisse Bedeutung besitzt. In der Tat hat man versucht, es auch für biologische und sogar für psychologische Vorgänge fruchtbar zu machen. So wird es in Zusammenhang gebracht mit dem Akkommodationsvermögen der Tiere und Pflanzen²⁾, ja es ist geradezu als eine physikalische Formulierung des Selbst-erhaltungstriebes bezeichnet worden.³⁾

§ 2. Bei dieser Sachlage erscheint es von Interesse, genauer zu prüfen, auf welchen Grundlagen das Prinzip ruht, ob und inwieweit es aus den Hauptsätzen der Thermodynamik abgeleitet werden kann und ob seine Bedeutung vielleicht über diesen Rahmen noch hinausgeht. Zunächst ist zu bemerken, wie schon oft hervorgehoben wurde, daß seine oben gegebene Formulierung, welche im wesentlichen von Le Chatelier und von F. Braun herrührt, noch einiges zu wünschen übrig läßt. Denn die Aussage, daß der zweite Parameter sich in einer bestimmten Richtung ändert, kann nur dann einen Sinn haben, wenn man weiß, welchen äußeren Bedingungen dieser Parameter unterworfen ist. Solange über diese Bedingungen nichts angegeben ist, bleibt die Änderung des zweiten Parameters völlig unbestimmt. Zur Ergänzung dieser Lücke genügt es auch noch nicht ohne weiteres, wenn man einfach den Zusatz macht, daß der zweite Parameter „sich selbst überlassen“ sein soll. Denn in der Natur ist kein Parameter sich selbst

1) O. D. Chwolson, *Lehrbuch d. Physik* III, S. 474. 1905.

2) O. D. Chwolson, *a. a. O.*, S. 476.

3) Vgl. S. Bergfeld u. S. Feitelberg, *Imago* 15. S. 291. 1929.

überlassen; ohne irgendwelche äußere Bedingungen ist ein physikalisches Gebilde gar nicht hinlänglich definiert, um bestimmte Aussagen über sein Verhalten machen zu können. So bedürfen auch die beiden oben beispielsweise angeführten Sätze über die Abkühlung eines expandierten Gases und über den Einfluß einer Temperaturerhöhung auf das chemische Gleichgewicht, um streng richtig zu sein, einer Ergänzung. Die Volumvergrößerung des Gases muß adiabatisch erfolgen, die Erwärmung des chemisch variablen Körpersystems muß bei konstantem Volumen erfolgen.

Im allgemeinen Falle wird die noch notwendige Präzisierung der Bedingung, daß der zweite Parameter „sich selbst überlassen“ sein soll, dahin zu formulieren sein, daß der zweite Parameter während der auf den ersten Parameter einwirkenden äußeren Störung seinerseits keiner direkten Störung unterliegt, daß also die auf ihn selber ursprünglich wirkende äußere Kraft, ob sie nun gleich Null oder von Null verschieden ist, dauernd ungeändert bleibt. Nur unter dieser ausdrücklichen Voraussetzung besitzt unser Prinzip einen bestimmten Inhalt. Es besagt dann nämlich, daß *die Verschiebung, welche der erste Parameter durch irgendeine auf ihn wirkende äußere Störung erleidet, stets kleiner ist, wenn die auf den zweiten Parameter wirkende Kraft konstant bleibt, als wenn der zweite Parameter in seiner ursprünglichen Lage festgehalten wird.*

§ 3. Es fragt sich nun weiter, ob der so festgestellte Inhalt des Prinzips in der Natur der Wirklichkeit entspricht. Schon wiederholt ist bemerkt worden, daß dies keineswegs immer der Fall ist. Ein anschauliches Beispiel möge dies dartun.

Denken wir uns einen elastischen Faden, der horizontal zwischen zwei festen Aufhängepunkten gespannt ist. An irgend zwei Stellen des Fadens sei ein Knoten in ihn geschlungen, und jeder dieser Knoten bilde den Angriffspunkt einer Kraft, die dem betreffenden Knoten eine seitliche Verschiebung aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage in eine neue Gleichgewichtslage erteilen kann, etwa mittels einer feinen Pinzette, mit der man den Knoten faßt. Der Größe der Kraft entspricht die Größe der Verschiebung. Da die auf die beiden Knoten wirkenden Kräfte unabhängig voneinander sind, so haben wir hier ein Gebilde, dessen Gleichgewichtszustand von zwei Parametern abhängt.

Was sagt nun unser Prinzip? Es besagt, daß die Verschiebung, welche der erste Knoten durch eine ihn angreifende Kraft erleidet, kleiner ist, wenn der zweite Knoten gar nicht

angegriffen wird, als wenn der zweite Knoten in seiner ursprünglichen Gleichgewichtslage durch eine Pinzette festgehalten wird.

In Wirklichkeit gilt offenbar das Umgekehrte. Denn wenn der zweite Knoten festgehalten wird, so kommt dies darauf hinaus, daß der Faden verkürzt wird, und es ist evident, daß der erste Knoten durch eine bestimmte Kraft um so weiter aus seiner Gleichgewichtslage verschoben wird, je länger der Faden ist. Die Verschiebung des ersten Parameters ist also im betrachteten Falle nicht kleiner, sondern größer, wenn der zweite Parameter sich selbst überlassen bleibt, als wenn er festgehalten wird, oder bildlich gesprochen: der zweite Parameter kommt dem ersten nicht zu Hilfe, sondern er läßt ihn im Stich, er stellt seine freie Beweglichkeit nicht in den Dienst der Aufgabe, die Störung des ursprünglichen Gleichgewichts zu hemmen, sondern er verstärkt sie sogar direkt durch sein eigenes Verhalten.

Aus dieser Betrachtung folgt unabweislich, daß unser Prinzip in der oben angegebenen Fassung unrichtig ist, und es entsteht die Aufgabe, eine Formulierung zu finden, welche nicht nur eindeutig ist, sondern auch in allen Fällen mit den Tatsachen übereinstimmt.

§ 4. Vor allem wollen wir eine direkte mathematische Formulierung des Prinzips aufstellen. Merkwürdigerweise ist das meines Wissens bisher von keiner Seite geschehen. Auch in der gründlichsten unter allen vorliegenden Arbeiten darüber, derjenigen von P. Ehrenfest¹⁾, ist von der Aufstellung einer entsprechenden Formel abgesehen worden. Die genannte Arbeit enthält eine Reihe von neuen interessanten Folgerungen, aber im ganzen genommen ist sie deshalb unbefriedigend, weil sie auf den Versuch einer eindeutigen korrekten Fassung des Prinzips bewußt verzichtet. Sie schließt mit dem auffallenden Satz: das Le Chatelier-Braunsche Prinzip ist keine schablonenmäßig anzuwendende Regel, sondern läßt uns in jedem Falle noch eines zum Entdecken übrig: das richtige Zeichen der Ungleichung.

Mit diesem Standpunkt der Resignation kann ich mich nicht einverstanden erklären. Denn auf das Zeichen der Ungleichung kommt es ja gerade an, und wenn das Prinzip darüber keine eindeutige Aussage macht, so führt es nach meiner Meinung seinen Namen zu Unrecht. Einen wertvollen Inhalt wird es dann und nur dann gewinnen, wenn es gelingt, die

1) P. Ehrenfest, *Ztschr. f. phys. Chem.* 77. S. 227. 1911.

Bedingungen und die Grenzen seiner Gültigkeit von vornherein anzugeben.

Um nun das Prinzip mathematisch zu formulieren, bezeichnen wir wie Ehrenfest die beiden Parameter mit x_1 und x_2 , die auf sie wirkenden äußeren Kräfte mit y_1 und y_2 . Dabei ist das Wort „Kraft“ nicht im speziellen mechanischen, sondern in dem allgemeinen Sinne zu verstehen, der darin besteht, daß $y_1 \delta x_1$ bzw. $y_2 \delta x_2$ die äußere Arbeit darstellt.

Wir nehmen nun an, daß durch die Werte der äußeren Kräfte y_1 und y_2 ein bestimmter stabiler Gleichgewichtszustand des vorgegebenen Gebildes mit bestimmten Werten von x_1 und x_2 festgelegt wird, so daß x_1 und x_2 als bestimmte Funktionen von y_1 und y_2 zu denken sind. Dann besagt unser Prinzip nach der Formulierung am Schluß des § 2, daß die Änderung, welche x_1 durch eine vorgegebene Änderung von y_1 erleidet, einen kleineren Betrag besitzt, wenn y_2 konstant bleibt, als wenn x_2 konstant bleibt.

Nun ist im ersten Falle:

$$(\delta x_1)_I = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \delta y_1,$$

im zweiten Falle:

$$(\delta x_1)_{II} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \delta y_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right)_{y_1} \delta y_2,$$

wobei

$$(1) \quad \delta y_2 = - \frac{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1} \right)_{y_2}}{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2} \right)_{y_1}} \cdot \delta y_1.$$

Wenn nun $(\delta x_1)_I$ einen kleineren Betrag besitzen soll als $(\delta x_1)_{II}$, so müssen die beiden Summanden des Ausdrucks von $(\delta x_1)_{II}$ das nämliche Vorzeichen haben, d. h. es muß sein:

$$(2) \quad \frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \delta y_1}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right)_{y_1} \delta y_2} > 0,$$

oder nach (1):

$$\frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right)_{y_1}} \cdot \frac{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2} \right)_{y_1}}{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1} \right)_{y_2}} < 0,$$

oder:

$$(3) \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{y_1} \cdot \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{y_2} < 0,$$

oder auch:

$$(4) \quad \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_1} \cdot \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2} \right)_{x_2} < 0.$$

Das ist die mathematische Fassung des Prinzips von Le Chatelier und Braun. Da die Ungleichung bei der Vertauschung der Ziffern 1 und 2 ihre Bedeutung behält, so folgt, daß die beiden Parameter ihre Rollen vertauschen können, d. h. wenn der zweite Parameter dem ersten „zu Hilfe kommt“, so kommt auch der erste Parameter dem zweiten zu Hilfe.

§ 5. Im folgenden betrachten wir die Kräfte y_1 und y_2 als Funktionen der Parameter x_1 , x_2 und schreiben im Anschluß an die Ungleichung (4) symmetrischer:

$$(5) \quad \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} < 0.$$

Eine wesentliche Vereinfachung erfährt diese Ungleichung in dem wichtigen Fall, daß eine Kräftefunktion existiert, d. h. daß die Kräfte y_1 und y_2 , als Funktionen von x_1 und x_2 betrachtet, ein Potential besitzen. Dann sind y_1 und y_2 die Ableiteten des Potentials nach x_1 und x_2 . In diesem Falle werden die beiden inneren Faktoren des Produktes (5) einander gleich, und es bleibt als Ausdruck des Prinzips übrig:

$$(6) \quad \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{x_2} \cdot \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1} < 0.$$

§ 6. Die Vorzeichen der beiden Faktoren von (6) lassen sich angeben, wenn das Potential zusammenfällt mit der Energie E des Gebildes, wenn also:

$$(7) \quad \delta E = y_1 \delta x_1 + y_2 \delta x_2.$$

Da nämlich die Energie im stabilen Gleichgewicht ein absolutes Minimum besitzt, so sind die Differentialkoeffizienten beide positiv. Dies in (6) eingesetzt, führt aber zu einem Widerspruch. Folglich müssen wir schließen: wenn die Parameter x_1 und x_2 so beschaffen sind, daß die Kräftefunktion mit der Energie E des Gebildes zusammenfällt, ist das Prinzip von Le Chatelier-Braun unrichtig. Ein Beispiel dafür bietet der oben betrachtete elastische Faden, wie überhaupt jedes mechanische Gebilde, wenn x_1 und x_2 mechanische Verschiebungen bedeuten.

Man kann aber, wie schon Ehrenfest a. a. O. gezeigt hat, durch eine veränderte Wahl der Parameter zu einem anderen Resultat kommen. Wir wollen zunächst einmal als ersten Parameter an Stelle von x_1 die Größe y_1 wählen, während wir den zweiten Parameter x_2 beibehalten. Um die vorstehenden Formeln bequem anwenden zu können, bezeichnen wir jetzt die Größe y_1 mit x_1' und die diesem Parameter entsprechende „Kraft“ mit y_1' , so daß jetzt die Parameter x_1' und x_2 die unabhängigen Variablen, y_1' und y_2 die dazugehörigen Kräfte sind.

Dann läßt sich leicht zeigen, daß auch in diesem Falle eine Kräftefunktion F existiert:

$$(8) \quad \delta F = y_1' \delta x_1' + y_2 \delta x_2.$$

Denn setzt man:

$$(9) \quad x_1' = y_1, \quad y_1' = -x_1, \quad F = E - x_1 y_1, \\ \text{(sog. „Berührungstransformation“)}$$

so geht die Gl. (8) in die Gl. (7) über.

Nun gelten für die Parameter x_1' und x_2 mit den ihnen entsprechenden Kräften y_1' und y_2 ganz dieselben Betrachtungen wie für die früheren Parameter x_1 und x_2 mit den Kräften y_1 und y_2 . Insbesondere gilt die Formulierung (6) unseres Prinzips:

$$\left(\frac{\partial y_1'}{\partial x_1'} \right)_{x_2} \cdot \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{x_1'} < 0,$$

oder nach (9):

$$(10) \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{x_2} \cdot \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right)_{y_1} > 0,$$

und diese Ungleichung ist tatsächlich erfüllt, da, wie wir gesehen haben, die beiden Faktoren dieses Produkts positiv sind. Hier entspricht also die Aussage des Prinzips der Wirklichkeit.

Ein Beispiel bildet der Fall, daß man als ersten Parameter die Temperatur des Gebildes wählt. Dann ist nämlich die Kräftefunktion nicht etwa die Energie E des Gebildes, sondern die freie Energie F , indem $x_1' = y_1$ mit der Temperatur, und $x_1 = -y_1'$ mit der Entropie zusammenfällt. Auf diesen Fall kommen fast alle für die Gültigkeit des Prinzips angeführten Beispiele¹⁾ hinaus.

1) Vgl. Chwolson, a. a. O.

Betrachten wir nun endlich auch noch die Folgerungen, die sich ergeben, wenn man y_1 als ersten Parameter, y_2 als zweiten Parameter wählt. Wir bezeichnen, dem früheren Vorgehen entsprechend, y_2 mit x_2' und betrachten die beiden Parameter x_1' und x_2' als die unabhängigen Variablen. Dann existiert abermals eine Kräftefunktion P , so daß

$$(11) \quad \delta P = y_1' \delta x_1' + y_2' \delta x_2'.$$

Denn setzt man

$$(12) \quad \begin{cases} x_1' = y_1, & y_1' = -x_1, & x_2' = y_2, & y_2' = -x_2, \\ & P = E - x_1 y_1 - x_2 y_2, \end{cases}$$

so geht die Gl. (11) in die Gl. (7) über.

Nun gilt aber für die Parameter x_1' und x_2' wieder die Formulierung (6) des Prinzips:

$$\left(\frac{\partial y_1'}{\partial x_1'} \right)_{x_2'} \cdot \left(\frac{\partial y_2'}{\partial x_2'} \right)_{x_1'} < 0$$

oder nach (12)

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right)_{y_2} \cdot \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2} \right)_{y_1} < 0.$$

Diese Ungleichung enthält einen Widerspruch, weil beide Faktoren des Produktes positiv sind. Mithin ist das Prinzip im vorliegenden Falle wieder unrichtig.

Auch hierfür möge ein Beispiel angeführt werden. Wählen wir als ersten Parameter x_1' die Temperatur, als zweiten Parameter x_2' den Druck eines Gases, so bedeuten in den Gl. (11) und (12) $x_1 = -y_1'$ die Entropie, $y_2' = -x_2$ das Volumen des Gases. Das Prinzip behauptet, daß die durch Zuführung von Wärme bewirkte Temperaturerhöhung des Gases kleiner ist, wenn der Druck „sich selbst überlassen“ ist, d. h. wenn das Volumen konstant bleibt, als wenn der Druck konstant bleibt. In Wirklichkeit gilt das Gegenteil.

§ 7. Eine bequeme Übersicht über die im Vorstehenden abgeleiteten Resultate läßt sich gewinnen, wenn man mit Ehrenfest die in der Energetik eingeführte Unterscheidung zwischen Quantitätsgrößen und Intensitätsgrößen heranzieht. Quantitätsgrößen sind Volumen, Entropie, mechanische Verschiebungen; Intensitätsgrößen sind Druck, Temperatur, mechanische Kräfte. Dann lauten die gefundenen Sätze folgendermaßen: Wenn die beiden Parameter der nämlichen Gattung von Zustandsgrößen angehören, d. h. wenn sie entweder beide Quantitäts- oder beide Intensitätsgrößen sind, ist das Prinzip

von Le Chatelier und Braun unrichtig, der zweite Parameter übt einen verstärkenden Einfluß auf die Gleichgewichtsstörung des direkt angegriffenen ersten Parameters aus. Wenn aber die Parameter verschiedenen Gattungen angehören, ist das Prinzip richtig, der zweite Parameter hemmt die Gleichgewichtsstörung des ersten Parameters und wirkt dadurch im Sinn der Rückkehr des Gebildes in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand.

Die Lücke in Ehrenfests Darstellung besteht darin, daß er auf eine Definition des Unterschiedes zwischen Quantitäts- und Intensitätsgrößen ausdrücklich verzichtet hat, mit der Begründung, daß er eine solche Definition weder in der Literatur gefunden, noch selber zustande gebracht habe. Nach der hier entwickelten Darstellung steckt die fragliche Definition in der Gl. (7). Quantitätsgrößen sind diejenigen Parameter, deren Kräftefunktion mit der Energie des Gebildes zusammenfällt; die dazugehörigen Kräfte sind Intensitätsgrößen.

§ 8. Fassen wir zusammen und knüpfen an den Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, die von Le Chatelier und Braun gegebene Formulierung, wieder an, so können wir das Prinzip folgendermaßen aussprechen: wenn das stabile Gleichgewicht eines physikalischen oder chemischen Gebildes, dessen Zustand durch zwei Parameter bestimmt ist, durch eine auf den ersten Parameter wirkende Kraft gestört wird, so verändert sich beim Übergang in den neuen Gleichgewichtszustand der „sich selbst überlassene“ zweite Parameter so, daß die Verschiebung des ersten Parameters vergrößert oder verkleinert wird, je nachdem die beiden Parameter der nämlichen oder verschiedenen Gattungen von Zustandsgrößen angehören.

Hieraus folgt zunächst, daß man keineswegs, wie das oft geschehen ist, in dem Prinzip den Ausdruck einer gewissen universellen, auf die möglichste Erhaltung eines bestehenden Gleichgewichtszustandes gerichteten Tendenz suchen darf. Die Natur hat weder ein Interesse daran, einen bestehenden Gleichgewichtszustand aufrechtzuerhalten, noch daran, ihn zu stören. sie verhält sich indifferent, oder besser: sie verfährt einmal im einen, einmal im anderen Sinn.

Die eigentliche Bedeutung des Prinzips liegt vielmehr darin, daß es einen Gattungsunterschied zwischen Quantitäts- und Intensitätsgrößen aufdeckt. Man kann also das Prinzip entweder dazu benützen, um für Parameter bekannter Gattung ihr gegenseitiges Verhalten abzuleiten, oder man kann umgekehrt, was vielleicht unter Umständen auch von Wichtigkeit ist, aus dem tatsächlichen Verhalten der Parameter ihre Gattungs-

zugehörigkeit erschließen und dadurch nähere Einblicke in die energetischen Verhältnisse des betrachteten Gebildes gewinnen.

Wenn somit die Interpretation des Prinzips als einer konservativ gerichteten Tendenz fallen gelassen werden muß, so steht doch nichts im Wege, ja es wird durch die Allgemeinheit der Fassung nahegelegt, ihm einen gewissen universellen Charakter zuzuschreiben. In der Tat scheint auch der Unterscheidung zwischen Quantitäts- und Intensitätsgrößen ein tiefergehender Dualismus zugrunde zu liegen, etwa wie dem zwischen Kinematik und Dynamik oder dem zwischen Stoff und Kraft. Insofern wäre es wohl möglich, daß dem Prinzip von Le Chatelier und Braun auch für die Biologie eine gewisse Bedeutung zukäme, wenn auch in einem ganz anderen Sinne, als bisher vermutet wurde.

Berlin.

(Eingegangen 28. Januar 1934)

**Die Temperaturstrahlung
glühender Oxyde und Oxydgemische
im ultraroten Spektralgebiet**

Von Günter Ritzow

(Mit 27 Figuren)

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Historischer Rückblick. — 3. Meßanordnung und schwarzer Körper. — 4. Ausführung der Versuche und Eichung der Apparatur. — 5. Diskussion über den Unterschied zwischen Kurven der Emission und denen des Emissionsvermögens. — 6. Versuchsergebnisse: a) Reine Oxyde; b) Oxydgemische. — 7. Fehlergrenzen. — 8. Diskussion der Ergebnisse. — 9. Zusammenfassung. — 10. Anhang. Einfluß der umgebenden Atmosphäre auf die Temperaturstrahlung.

1. Einleitung

Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der Untersuchungen von Liebmann¹⁾ und Hoppe²⁾ auf dem Gebiet der Temperaturstrahlung glühender Oxyde und Oxydgemische. Während diese Abhandlungen über das Emissionsvermögen nichtmetallischer Körper sich auf das sichtbare Gebiet beschränken, ergänzt vorliegende Arbeit das so gewonnene Material über die Strahlungseigenschaften hochschmelzender Oxyde und Oxydgemische durch Untersuchungen im kurzwelligen Ultrarot unter verschiedenen Gesichtspunkten, die von wissenschaftlichem oder technischem Interesse sind.

2. Historischer Rückblick

Einen guten Überblick über die Entwicklung und den augenblicklichen Stand der Temperaturstrahlungsforschung bieten die historischen Einführungen in den Arbeiten von Schmidt-Reps³⁾ und Hoppe²⁾, sowie die das gesamte Gebiet

1) G. Liebmann, Dissertation Berlin 1930; Ztschr. f. Phys. 63. S. 404. 1930 (im folgenden a. a. O.).

2) H. Hoppe, Dissertation Berlin 1932; Ann. d. Phys. 15. S. 709. 1933 (im folgenden a. a. O.).

3) H. Schmidt-Reps, Dissertation Berlin 1924; Ztschr. f. techn. Phys. 6. S. 322. 1925.

der Temperaturstrahlung knapp zusammenfassenden Artikel von Schröter¹⁾ und Lax und Pirani²⁾, so daß ein näheres diesbezügliches Eingehen an dieser Stelle sich wohl erübrigt. Es seien daher im folgenden nur Arbeiten erwähnt, die in direktem Zusammenhang mit vorliegender Untersuchung stehen.

Gleich nach Erfindung des Auerstrumpfes und des Nernststiftes kam wegen ihrer auffallend guten und von der des schwarzen Körpers gänzlich abweichenden Lichtausbeute allgemein Interesse auf für Körper selektiven, d. h. weder schwarzen noch grauen Strahlungsvermögens. In wissenschaftlicher Hinsicht war es von Wert, diese Körper auf Gesetzmäßigkeiten zu prüfen, nach denen selektive Emissionsstellen in ihrem Spektrum auftreten und der Größe oder Lage nach sich verändern. Das technische Augenmerk war darauf gerichtet, diese Stellen erhöhter Emission durch günstige Brenntemperatur, besondere Auswahl der Substanzen oder Mischung geeigneten Materials möglichst in das Gebiet des physiologischen Reizmaximums (544—588 m μ) zu verlegen und gleichzeitig die Emission im Ultrarot so zu schwächen, daß hier ein möglichst geringer Energieverlust durch Wärmestrahlung vorhanden ist.

Von den in letzter Beziehung interessierenden Untersuchungen im Ultrarot sind zunächst die klassischen Arbeiten von H. Rubens³⁾ zu nennen, die sich mit dem Emissionsspektrum des Auerstrumpfes und von Glühstrümpfen aus reinem CeO₂ und ThO₂ befassen und das ultrarote Gebiet bis 18 μ einschließen. Die wahren Temperaturen wurden dabei von ihm nur geschätzt, allerdings mit großer Wahrscheinlichkeit.

Rubens' Annahme reiner Temperaturstrahlung beim Auerstrumpf wurde später von K. Teucke⁴⁾ durch Versuche bestätigt, die bei einem, einer intensiven Kathodenstrahlung ausgesetzten Auerstrumpf von 0,5—4 μ eine spektrale Energieverteilung zeigten, die sehr nahe der des mit Gas geheizten Auerstrumpfes war. In diesem Zusammenhang seien noch neuere, sehr eingehende Arbeiten von Ives, Kingsbury und

1) F. Schröter, Handb. d. phys. Optik (Herausg. Gehrke) Bd. 2. S. 857—906. 1928.

2) E. Lax und M. Pirani, Handb. d. Physik (Herausg. Geiger u. Scheel), Bd. 21. S. 190—272. 1929.

3) H. Rubens, Ann. d. Phys. 18. S. 725. 1905; 20. S. 593. 1906; Phys. Ztschr. 6. S. 790. 1905; Vers. d. Naturforscher und Ärzte 1905; Verh. d. D. Physik. Ges. 7. S. 346. 1905.

4) K. Teucke, Dissertation Leipzig 1923; Phys. Ztschr. 25. S. 115. 1924.

Karrer¹⁾ erwähnt, die ebenfalls Auerstrümpfe, sowie Gewebe aus reinen Oxyden und verschiedenen Oxydgemischen zum Gegenstand ihrer Untersuchungen nehmen.

Über die Strahlung des Nernstbrenners liegen Arbeiten von verschiedenen Verfassern vor, von denen eine Untersuchung im Ultrarot von Coblentz²⁾ genannt werden soll. Von diesem stammen noch umfangreiche Messungen zahlreicher anderer fester Körper³⁾, insbesondere von Oxyden, im sichtbaren und ultraroten Spektralgebiet. Leider fehlen genauere Temperaturangaben und liegen die Emissionskurven in einem zufälligen Maßstab (Galvanometerausschläge in mm) vor, so daß die Ergebnisse nur einen Überblick über den relativen Verlauf der Emissionskurven gewähren. Skaupy⁴⁾ untersucht, vor allem im Ultrarot, einige Oxyde und Oxydgemische, besonders in Hinsicht auf die Unterschiede der Emission bei Vorliegen des Materials in keramischer Form einerseits, in der durchsichtigen Modifikation des Einkristalls andererseits. Ferner wird das bei verschiedenen Oxyden übereinstimmend gefundene Vorhandensein einiger kleinerer Emissionsmaxima auf inneratomare Schwingungen des Sauerstoffs zurückgeführt und der Versuch unternommen, diese aus einer einfachen Vorstellung zu berechnen. Von Skaupy⁵⁾ wurde wohl auch zuerst auf die Abhängigkeit der Strahlung eines Körpers von der Korngröße hingewiesen, was später von Liebmann⁶⁾ und Hoppe⁷⁾ ebenfalls bestätigt gefunden wurde.

Eine ganze Reihe von Oxyden sowie die Auermasse wurden in jüngerer Zeit von Schmidt-Reps⁸⁾ untersucht. Die Temperaturen wurden nach der Reflexionsmethode bestimmt, die von Pirani und Conrad⁹⁾ verbessert wurde, aber immerhin noch mehrere Mängel aufweist, auf die Liebmann⁶⁾ in seiner Arbeit näher einging. Die spektrale Spaltbreite ist

1) H. E. Ives, E. J. Kingsbury und K. Karrer, Journ. Frankl. Inst. 196. S. 401 u. 624. 1918.

2) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. 4. S. 533. 1908; Publ. Carnegie Inst. Wash. 1908. 97. (im folgenden a. a. O.).

3) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. 5. S. 159. 1908; 7. S. 243. 1911; Jahrb. d. Radioakt. 7. S. 123. 1910.

4) F. Skaupy, Phys. Ztschr. 28. S. 842. 1927 (im folgenden a. a. O.).

5) F. Skaupy, Ztschr. f. Phys. 12. S. 177. 1922; Monatshefte f. Chemie 53/54. S. 73. 1929 (Wegscheider-Festschrift); Sitzungsber. d. Wiener Akad. 138. Suppl. S. 73. 1929.

6) G. Liebmann, a. a. O.

7) H. Hoppe, a. a. O.

8) H. Schmidt-Reps, a. a. O.

9) M. Pirani und K. Conrad, Ztschr. f. techn. Phys. 5. S. 266. 1924.

wegen der 1 mm breiten Spalte im Spektrometer ziemlich groß (Fig. 1), und die Emission des schwarzen Körpers, die als Grundlage zur Berechnung der Emissionen der untersuchten

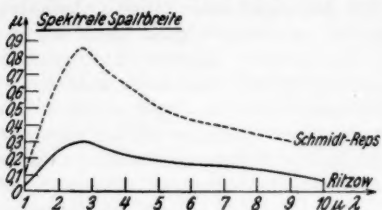


Fig. 1

stant eingegangen ist, können die angegebenen Emissionswerte der Oxyde, die infolgedessen teilweise erheblich über die wahre Emission des S. K. hinauszugehen scheinen, nicht allgemein mittels Division durch 3,1 mit Sicherheit auf ihre richtige Größe reduziert werden. Die Kurve der Proportionalitätsfaktoren, die aus dem Quotienten aus berechneter

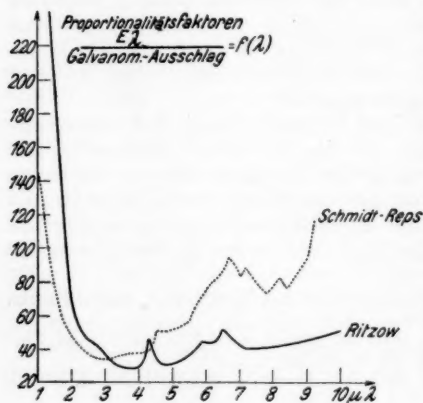


Fig. 2

Gegenüberstellung der Proportionalitätsfaktorenkurve von Schmidt-Reps, die nur in vertikaler Richtung parallel verschoben wurde, und derjenigen, die vorliegenden Messungen zugrunde liegt. Danach sind bei erster infolge der größeren spektralen Unreinheit (Fig. 1) die Absorptionsstellen der Kohlen-

Oxyde diente, gab er bei einigen Temperaturen im ganzen Spektrum um etwa 210 % zu hoch an. Da nicht festgestellt werden konnte, ob dieser entsprechende Faktor 3,1 bei allen Temperaturen in die Emission des S. K. („schwarzer Körper“) und damit der Oxyde konstant eingegangen ist, können die angegebenen Emissionswerte der Oxyde, die infolgedessen teilweise erheblich über die wahre Emission des S. K. hinauszugehen scheinen, nicht allgemein mittels Division durch 3,1 mit Sicherheit auf ihre richtige Größe reduziert werden. Die Kurve der Proportionalitätsfaktoren, die aus dem Quotienten aus berechneter Emission des S. K. und Galvanometerausschlag bei den verschiedenen Wellenlängen berechnet wird und somit die Empfindlichkeit der Apparatur sowie Reflexions- und Absorptionsverluste am Prisma und an den Spiegeln enthält, weist ferner eigentümliche Zacken auf, die mit selektiver Reflexion oder Absorption an Spiegeln und Prisma nicht erklärt werden könnten. Figur 2 zeigt eine

säure und des Wasserdampfes in der Zimmerluft bei 2,7, 4,3, 5,9 und 6,5 μ durch Ansteigen nicht sichtbar. Es wäre aber denkbar, daß die Zacken bei 4,6, 6,2 und 6,7 μ infolge ungenauer Justierung des Spektrometers durch jene Absorptionsstellen hervorgerufen sind. Damit hätte wenigstens ein Teil jener unerklärlichen Erhebungen seine Erklärung gefunden.

Wegen dieser Mängel ist ein Vergleich vorliegender Ergebnisse mit denen von Schmidt-Reps leider nicht ohne weiteres möglich.

In neuester Zeit ist schließlich noch eine Arbeit von Liebmann¹⁾ erschienen, die sich zwar nur mit dem Gesamtemissionsvermögen einiger Oxyde und des Thoroxyd-Ceroxyd-Gemisches beschäftigt, aber dennoch Anlaß zu einigen Parallelen mit vorliegender Untersuchung bietet.

In dieser Arbeit sollen zur Abrundung der Ergebnisse von Liebmann²⁾ und Hoppe³⁾ kompakte Oxyde und Oxydgemische auf ihre Temperaturstrahlung im Ultrarot in Abhängigkeit von Temperatur, Materialzusammensetzung und Korngröße hin untersucht werden. Hierbei wird reine Temperaturstrahlung vorausgesetzt, d. h. eine durch reine Wärmebewegung der Moleküle entstehende Strahlung, die durch die Oberfläche des Körpers austritt.

3. Meßanordnung und schwarzer Körper

Das zu untersuchende Präparat wurde in einen durch fließendes Wasser gekühlten, aufklappbaren und innen geschwärzten Kasten gebracht, der nur zwei Öffnungen besaß. Die eine von diesen gestattete die Temperaturmessung am Untersuchungskörper mittels eines Holborn-Kurlbaum-Pyrometers, während durch die andere die von dem glühenden Körper ausgesandte Strahlung über einen Konkavspiegel auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fiel. Dieses und der Konkavspiegel waren in einem doppelwandigen, außen mit Weißblech, innen mit geschwärzter Pappe und dazwischen mit Wärmeisolierung versehenen Kasten untergebracht. Er war gegen die einfallende Strahlung mit zwei wärmeundurchlässigen Fallklappen verschlossen, von denen die eine sich in seinem Innern befand und damit Temperaturgleichgewicht mit ihm gewährleistete. Im Deckel befanden sich zwei gut verschließbare Glasfenster, durch die man bequem auf eine gute

1) G. Liebmann, Ztschr. f. Phys. 71. S. 416. 1931.

2) G. Liebmann, a. a. O.

3) H. Hoppe, a. a. O.

Ausleuchtung des Eintrittsspaltess sowie die Stellung der Wellenlängentrommel achten konnte.

Das Ultrarotspektrometer¹⁾ war mit der bekannten Wadsworth-Spiegeleinrichtung versehen, die selbsttätig für ein Arbeiten im Minimum der Ablenkung sorgt. Die Spiegel waren platinert und hatten eine Brennweite von 23,5 cm, ein Öffnungsverhältnis von 1:4,7. Die beiden Spalte waren in Höhe und Breite symmetrisch zu verstellen und gestatteten genaue Ablesung der Spaltgrößen an zwei Trommelteilungen. Direkt hinter dem Austrittsspalt befand sich fest an ihm eine lineare Thermosäule, aus 30 Elementen mit 20 Ω innerem Widerstand, die an ein Mollsches Galvanometer mit $2,2 \times 10^{-8}$ Amp. Empfindlichkeit, 45 Ω innerem Widerstand und 2 Sek. Einstellzeit angeschlossen war. Die Zuleitung wurde innerhalb eines geerdeten Metallmantels bifilar geführt. Das Galvanometer stand auf der bekannten Juliuschen Aufhängung mit Schlingertank und war gegen Luftströmungen durch ein Metallgehäuse geschützt, das ebenfalls geerdet wurde. Auch die Aufhängungsdrähte waren durch Glasröhren gegen Luftbewegungen geschützt.

Das Spektrometer, das auf einer Trommel für ein Stein-salzprisma von 60° brechendem Winkel nach Wellenlängen geeicht war, stand durch eine in der Länge verschiebbare Kupplungsstange *H* mit einer Registriereinrichtung in Verbindung, die in Fig. 3 im Bilde wiedergegeben ist. Sie enthielt eine Trommel (innerhalb *A*), auf der lichtempfindliches Papier aufgespannt wurde. Ein Gradfadenlampe *J*, die mit einer Strichblende versehen war, warf diese Lichtmarke durch ein Linsensystem derart auf den Galvanometerspiegel, daß das Bild der Blende nach Reflexion an diesem durch einen mit einer Klappe *B* versehenen horizontalen Längsschlitz auf das photographische Papier in der Trommel fiel. Eine vorgesetzte Zylinderlinse sorgte zuvor für Zusammenziehung des Lichtstriches zu einem Punkt. Durch Drehen der Registriertrommel und damit des Spektrometers zieht sich dann dieser Lichtpunkt auf dem Papier bei Ausschlag des Galvanometers zu einer Kurve aus. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel konnte durch ein Zahnradsystem *D* in weitesten Grenzen geändert werden. Auch konnten dadurch verschieden große Spektralbereiche auf einem Kurvenblatt, welches die Ausmaße 13 \times 43 cm hatte, zusammengefaßt werden. Ein kleines Re-

1) Ultrarotspektrometer von Dr. Carl Leiss, Steglitz, beschrieben in *Ztschr. f. Phys.* 39. S. 465. 1926.

gistrirlämpchen *C*, das mit einer Nutentrommel *F* in Verbindung stand, die bei bestimmten Wellenlängen einen Kontaktstift *E* in Bewegung setzte, zeichnete während der Umdrehung



Fig. 3

Wellenlängenlichtmarken auf das Papier. Die gesamte Anlage wurde mittels einer biegsamen Welle *G* durch einen Motor getrieben.

Genau an die Stelle des zu untersuchenden Präparates konnte durch Drehung um eine gemeinsame Achse ein kleiner schwarzer Körper gebracht werden. Dieser wurde nach der von Liebmann¹⁾ auf Grund theoretischer Berechnungen beschriebenen und auch ausprobierten Konstruktion hergestellt. An Stelle der von ihm benützten und nur provisorisch gedachten Wasserkühlung mit Hilfe eines schlangenförmig gewundenen Bleirohres wurde ein praktisch brauchbarer Kühlmantel nach eigenen Angaben angefertigt. Fig. 4 bringt eine Abbildung des gesamten schwarzen Körpers. Der allseitig geschlossene, zweiteilige Messingmantel besitzt bei *E*₁ und *E*₃ die Ansatzstutzen für die Wasserkühlung. Die Strahlung gelangt aus dem Schlitz *i* des im Innern befindlichen, elektrisch

1) G. Liebmann, Ztschr. f. techn. Phys. 12, Nr. 9, 1931.

beheizten Mehrlochkörpers¹⁾ durch eine pyramidenstumpfförmliche Durchführung hinaus. Sie war aus Kupfer, um durch gute Wärmeleitung sich nicht zu stark zu erhitzen. Andererseits wurde eine allzu starke Abkühlung des Körpers durch sie in der Nähe des Schlitzes durch Wahrung eines kleinen Zwischenraumes vermieden, der mit einem Brei aus Magnesitmasse und Wasserglas verschmiert wurde.

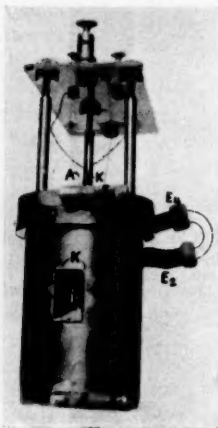


Fig. 4
(etwa $\frac{1}{3}$ natürl. Größe)

4. Ausführung der Versuche und Eichung der Apparatur

Die zu messenden, elektrisch geheizten Oxyde und Oxydgemische wurden nach demselben Verfahren, welches von Liebmann²⁾ und Hoppe³⁾ bei ihren Untersuchungen im Sichtbaren angewandt wurde, in verschiedenen Korngrößen hergestellt, auf Nernststifte aufgetragen und gesintert. Dabei wurden mir von diesen Verff. freundlicherweise die von ihnen untersuchten Präparate zur Verfügung gestellt, so daß nur diejenigen neu angefertigt werden mußten, bei denen sich

Rißbildung zeigte. Die Oxydschicht wurde stets so groß gewählt, daß durch weitere Vergrößerung eine Strahlungsänderung nicht mehr eintrat, die Gewähr für Undurchlässigkeit also geboten war. Die Schichtdicken betragen im Durchschnitt 0,5 mm. Die schwarzen Temperaturen im Roten bei $0,665 \mu$ wurden wiederum mit dem Pyrometer gemessen. Die wahre Temperatur wurde mit Hilfe der Skaupyschen „Fleckmethode“⁴⁾ bestimmt, die zuerst von Liebmann²⁾ praktisch mit gutem Erfolg benutzt und in seiner Arbeit ausführlich mit ihren Fehlergrenzen beschrieben wurde. Mit Hilfe der so aufgenommenen Kurve der wahren Temperaturen eines Oxydes in Abhängigkeit von seinen schwarzen Temperaturen im Roten

1) Die Mehrlochkörper Nr. 2077 wurden mir dankenswerterweise von der Steatit-Magnesia A.-G., Berlin-Pankow, freundlichst zur Verfügung gestellt.

2) G. Liebmann, a. a. O.

3) H. Hoppe, a. a. O.

4) F. Skaupy, Ztschr. f. Phys. 12. S. 177. 1922.

konnte man nun umgekehrt für jede gewünschte wahre Temperatur die schwarze Temperatur feststellen, auf die das Oxyd durch Vergleich mit dem Pyrometer eingestellt werden mußte.

Das Pyrometer wurde von Zeit zu Zeit durch Vergleich mit einer von der Reichsanstalt in schwarzer Temperatur geeichten Wolframbandlampe nachgeeicht.

Die Einstellung des Prismas auf das Minimum der Ablenkung geschah nach der üblichen Methode auf rein optischem Wege. Das Prisma war in einem metallenen Halter eingespannt, der mit mehreren kleinen Stiften in entsprechende Vertiefungen auf dem drehbaren Prismentischchen aufgesteckt werden konnte. War daher das Prisma einmal in die Stellung der minimalen Ablenkung gebracht, so war es möglich, nach Festschrauben des Prismentischchens jederzeit das Prisma herauszunehmen und wieder einzusetzen, ohne vorher von neuem justieren zu müssen. Diese Anordnung, die sehr exakt die an sie gestellte Anforderung erfüllte, ermöglichte leichtes Überwechseln des Prismas vom Spektrometer in den Exsikkator und umgekehrt, was mit Rücksicht auf das stark hygroskopische Verhalten des Steinsalzprismas geboten erscheint. Das nach Wellenlängen geeichte Spektrometer wurde mit der Na-Flamme nachgeeicht. Eine volle Umdrehung der Wellenlängentrommel bewirkte mittels einer Schraubenspindel eine Drehung des Prismas um 1° . Ein symmetrisch durch das Prisma gehender Strahl bildet mit den beiden Normalen den gleichen Winkel $\varphi/2$ [φ = brechender Winkel des Prismas]. Das Snellsche Brechungsgesetz lautet demnach für diesen Fall:

$$\sin \alpha = n \cdot \sin \frac{\varphi}{2}.$$

Aus dieser Gleichung läßt sich unter Verwendung der bekannten Werte für den Brechungsindex n für Steinsalz zu allen Wellenlängen der Einfallswinkel α , also auch wegen oben angeführter Schraubenübersetzung die Drehung der Trommel berechnen, die zu einer gewünschten Wellenlängeneinstellung führen muß. Auf diesem rechnerischen Wege wurde die vorhandene Wellenlängeneinteilung der Trommel geprüft. Optisch wurde die Eichung des Spektrometers mit Hilfe der bekannten Lichtwellenlängen-Normalen des Quecksilberdampfes bei 0,436, 0,546, 0,577 und 0,579 μ geprüft. Eine Eichung im Ultrarot ergab sich von selbst durch Absorption. Wie schon Fig. 2 zeigt, treten Absorptionsstellen von Wasserdampf und Kohlensäure der Luft genau bei 2,7,

4,3, 5,9 und $6,5 \mu$ auf. Ferner wurde nach Dreisch¹⁾, der bei Quarzglas eine schmale und starke Absorptionsbande bei $2,75 \mu$ fand, die Absorption einer 5 mm starken Quarzglasplatte aufgenommen. Wie Fig. 5 zeigt, trat sie auch bei dieser Wellenlänge auf. Gleichzeitig zeigt diese Figur den Einfluß

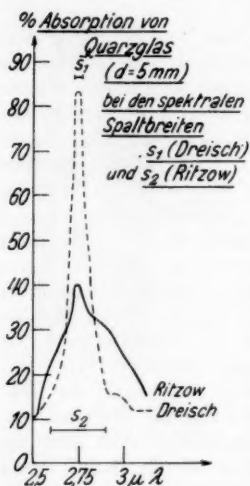


Fig. 5

der gemäß Fig. 1 in diesem Gebiete ziemlich großen spektralen Spaltbreite der benutzten Apparatur, die sich gegenüber der viel spektralreineren Anordnung von Dreisch durch Verflachung und Verbreiterung der Absorptionskurve bemerkbar macht.

Jede einzelne spektrale Messung, die stets mit $0,25 \text{ mm}$ breitem und 10 mm hohem Spalte ausgeführt wurde, dauerte ungefähr $\frac{1}{2}$ Std., in welcher Zeit das Spektrum von 1 bis 10μ aufgenommen wurde. Doch wurden auch Aufnahmen mit kleinerer Geschwindigkeit gemacht, die allerdings keine Änderungen zeitigten. Es genügt also die erstgenannte Zeit dazu, daß sich Thermoelement und Galvanometer während der Änderung der Wellenlänge und damit der empfangenen Energie genügend schnell einstellen. Das entspricht auch der theoretischen Überlegung: Die Länge der Gesamtkurve beträgt etwa 340 mm ,

die in $30 \text{ Min.} = 1800 \text{ Sek.}$ durchlaufen werden. In 2 Sek. , der Einstellzeit des Thermoelementes und des Spiegelgalvanometers, rückt die Kurve daher nur um $340/900 \text{ mm}$, d. h. kaum $0,4 \text{ mm}$ vorwärts. Diese Größe bedeutet in den Gebieten größerer Dispersion des Steinsalzes, also bei 1μ und oberhalb 8μ eine durchschnittliche Wellenlängenänderung von etwa $0,007 \mu$, in dem Teil geringster Dispersion, also in der Gegend von 3μ eine solche von etwa $0,02 \mu$. Um diese Größen kann also die Wellenlänge der angezeigten Emission im Ultrarot derjenigen der tatsächlichen nachhinken. Praktisch tritt dieser Fehler demnach nicht in Erscheinung.

Schon lange Zeit vor Beginn einer jeden Messungsreihe wurde der Wärmeschutzkasten geschlossen und vor Beendigung

1) Th. Dreisch, *Ztschr. f. Phys.* **42**, S. 426. 1927.

nicht wieder geöffnet, so daß ein genügender Wärmeausgleich gewährleistet war. Um ein konstantes Brennen der Oxyde zu erreichen, wurden diese längere Zeit vor Messungsbeginn angeheizt und auf ihre Konstanz geprüft. Während der Messung wurde durch ständiges Anpyrometrieren die Konstanterhaltung der einmal eingestellten Oxydtemperatur bewirkt.

Jede Messung wurde am gleichen Material bei gleicher Temperatur mindestens einmal, meist aber öfter wiederholt. Während jeder einzelnen Messung wurden in Abständen von 5 Min. durch Schließen der Klappen die Nullpunkte registriert. Ein Wandern des Nullpunktes konnte nicht festgestellt werden.

Jede Messungsreihe wurde eingeleitet und abgeschlossen durch je eine Aufnahme der Energiekurve des schwarzen Körpers (S. K.). Die Division der theoretisch berechneten Strahlungsenergien des S. K. bei einer bestimmten Temperatur durch die beim Versuch erhaltenen Galvanometerausschläge bei jeweilig gleichen Wellenlängen ergab eine Proportionalitätskurve, die in Fig. 2 wiedergegeben ist. Sie zeigt die Werte an, mit denen alle erhaltenen Galvanometerausschläge zu multiplizieren sind, um auf die wahren Energiewerte in $\text{Watt} \cdot \text{cm}^{-3}$ zu kommen. Daß diese Kurve für verschiedene Temperaturen sich nicht ändern darf, liegt in der Natur der Sache, wurde aber durch Variation der Temperaturen zwischen 1250 und 1750° absolut zur Sicherheit nachgeprüft. Im übrigen wurde mit dem S. K. einheitlich bei einer Temperatur von 1620° absolut gearbeitet, die einen guten Kompromiß zwischen möglichst hoher Energiestrahlung und langer Lebensdauer des Körpers darstellt. Die tägliche Strahlungsmessung des S. K. und Berechnung der oben erwähnten Proportionalitätskurve war deswegen erforderlich, weil diese Kurve Empfindlichkeit der Apparatur, Strahlungsverluste durch Reflexion und Absorption an Prisma, Spiegeln und durch die Luft (Wasserdampf, Kohlensäure, daher Zacken bei 2,7, 4,3, 5,9, 6,4 μ) in sich einschließt und diese Faktoren naturgemäß teils mit der Zeit kontinuierlich, teils von Tag zu Tag unregelmäßig sich änderten. Trotzdem war die Änderung nur gering; an ein und demselben Tage war eine solche nie zu bemerken.

Sämtliche Messungen wurden nachts ausgeführt. Dadurch wurde man von mechanischen und elektrischen Störungen durch Erschütterungen und in der Nähe tagsüber arbeitende Hochfrequenzsender weitgehend frei. Außerdem machten sich am Tage die durch Wolkenschatten begünstigten Windschwankungen sowie starkes Türenwerfen in anderen Räumen durch

adiabatische Druckschwankungen auf das Thermoelement unliebsam bemerkbar.

5. Diskussion über den Unterschied zwischen Kurven der Emission und denen des Emissionsvermögens

Was die im folgenden beschriebenen Versuchsergebnisse anbetrifft, so stellen die Kurven das spektrale Emissionsvermögen, d. h. das Verhältnis der Emission eines Temperaturstrahlers zu derjenigen des S.K. bei gleicher wahrer Temperatur dar. In diesem Zusammenhang sei auf die Unterschiede zwischen dieser und der auch oft üblichen Darstellung der Emission hingewiesen.

Aus dem bekannten Kirchhoffschen Gesetz ergeben sich zwei Gleichungen:

$$e_{\lambda T} = A_{\lambda T} \cdot E_{\lambda T},$$

$$\frac{e_{\lambda T}}{E_{\lambda T}} = A_{\lambda T}.$$

Die erste Beziehung gibt die Emission $e_{\lambda T}$ eines Körpers, die zweite sein Emissionsvermögen, das ist das Verhältnis seiner Emission $e_{\lambda T}$ zu der Emission $E_{\lambda T}$ des S.K. von gleicher Temperatur T und derselben Wellenlänge λ an. $A_{\lambda T}$ bezeichnet man als Absorptionsvermögen des Körpers, analog dem Emissionsvermögen $e_{\lambda T}/E_{\lambda T}$, weil ja $A_{\lambda T}$ auch das Verhältnis der Absorption $A_{\lambda T}$ eines Körpers zu der des S.K., die 1 beträgt, ist.

Ein Körper absorbiert alle auf ihn fallende Strahlung, sofern er sie nicht reflektiert oder durchläßt. Da die Absorption im Höchstfalle gleich 1 ist (S.K.), wird sie allgemein ausgedrückt durch $A = 1 - (R + D)$, worin R das Reflexionsvermögen, D die Durchlässigkeit bedeuten. Obige Formeln lauten dann (unter Weglassen der Indizes λ , T zwecks Vereinfachung):

$$e = [1 - (R + D)] \cdot E$$

und

$$A = \frac{e}{E} = 1 - (R + D)$$

Fig. 6a stellt nun den Verlauf zweier möglicher Kurven für $(R + D)$ in dem Wellenlängenintervall 1μ bis 3μ dar. Die beiden Körper, für die diese beiden Kurven gelten, mögen eine wahre Temperatur besitzen, bei der der Emissionsverlauf des S.K. der Kurve E in Fig. 6b entspricht. Nach den beiden obigen Formeln ergeben sich dann durch Rechnung die Figg. 6c

und 6d für die Emissionen e_1 und e_2 , sowie die Emissionsvermögen A_1 und A_2 . Man ersieht aus den Kurven, daß ein Maximum von $(R + D)$ in der e -Kurve dann nicht durch ein Minimum in Erscheinung tritt [e_2 -Kurve in Fig. 6c], wenn gleichzeitig E mehr fällt als $1 - (R + D)$ nach Erreichen seines Minimums [an der Stelle des Maximums von $R + D$]

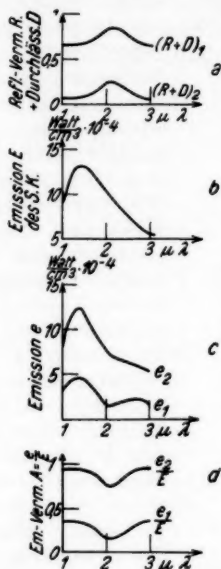


Fig. 6

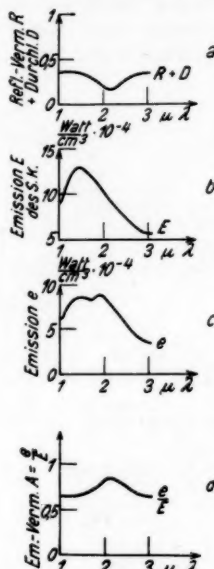


Fig. 7

steigt. Dies ergibt sich auch aus obiger entsprechender Formel durch reine Überlegung.

Wie Fig. 7 zeigt, braucht ein Minimum von $(R + D)$ bei $2,1 \mu$ (Fig. 7a), also ein Maximum von $1 - (R + D)$, ein Maximum in der e -Kurve unter Umständen nicht nur nicht zu erzeugen, sondern kann evtl. ein solches (Fig. 7c) an einer anderen Stelle ($1,9 \mu$) hervorrufen, wenn hier $1 - (R + D)$ mehr steigt, als E fällt. In beiden Figg. 6 und 7 tritt jedoch stets an der Stelle eines Extremwertes von $(R + D)$ ein entgegengesetzter in der Kurve $A = \frac{e}{E}$ auf. Analoge Betrachtungen gelten natürlich auch bei einem Anstieg von E . Die A -Kurven

lassen also auf jeden Fall besser einen Rückschluß auf das Verhalten der Größe $(R + D)$ zu als die Darstellung in der e -Form.

Das Hauptmaximum von e in obigen Kurven läßt sich ohne weiteres aus der A -Kurve ablesen, weil diese an der Stelle des Maximums von E horizontal verläuft, e also an der gleichen Stelle ein Maximum haben muß.

Trotzdem zeigt Fig. 8, die eine Wiedergabe der später gegebenen Kurven des ZrO_2 für 1400° und 1800° abs. ist, in der

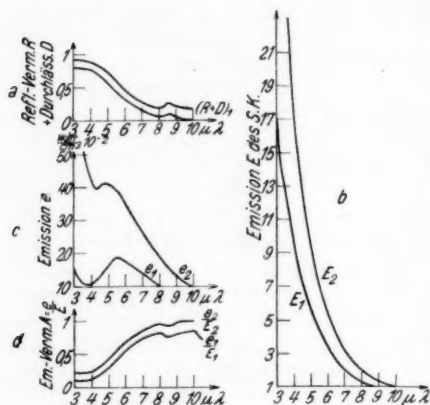


Fig. 8

erhöhtes $(R + D)$ vorhanden ist, was zum mindesten bei der e_2 -Kurve nicht zutrifft.

Aus alledem ist ersichtlich, daß die Darstellung des Emissionsvermögens eines Körpers vor derjenigen der Emission Vorteile bietet und etwaige Fehlschlüsse unmöglich macht. Deswegen ist auch im folgenden ausschließlich von dieser Darstellungsart Gebrauch gemacht. Gleichzeitig zeigen aber auch diese Überlegungen, daß Kurven der einen Form mit derjenigen der anderen nicht ohne weiteres verglichen werden dürfen.

6. Versuchsergebnisse

a) Reine Oxyde

Zunächst wurde das ultrarote Emissionsvermögen der reinen Oxyde gemessen. Die Figg. 9, 10 und 11 geben die

Resultate für Al_2O_3 bei den verschiedenen mittleren Korngrößen $5-2\mu$, $2-4\mu$ und $1\frac{1}{2}-1\frac{1}{2}\mu$ wieder. Die Präparate der beiden ersten Korngrößen wurden bei den drei Temperaturen 1400° , 1600° und 1900° abs., diejenigen der kleinen Korngröße wegen des geringen Strahlungsvermögens bei 1400° einerseits und der Empfindlichkeit und Rekristallisationsgefahr bei hohen Temperaturen andererseits nur bei 1600° abs. durchgemessen (Fig. 11).

Bei allen drei Korngrößen zeigen sich Maxima des Emissionsvermögens bei $1,3$ und $2,9\mu$, von denen das erste stärker zu sein scheint. Trotzdem kann infolge der größeren spektralen Unreinheit bei $2,9\mu$ gemäß Fig. 1 das Maximum hier stärker verbreitert und verflacht sein, worauf schon anlässlich der Fig. 5 hingewiesen wurde, so daß dieses Maximum eventuell das in Wirklichkeit stärkere ist. Auf alle Fälle tritt mit Erhöhung der Temperatur und Verringerung der Korngrößen keine Verschiebung, wohl aber eine Verringerung der Maxima, bei Erhöhung der Temperatur und Vergrößerung der Korngrößen eine recht erhebliche Erhöhung des Emissionsvermögens ein. Fig. 11 bringt eine interessante Gegenüberstellung der Kurven verschiedener Korngrößen bei gleicher Temperatur von 1600° abs. Bei allen drei Korngrößen zeigt sich ein kleines

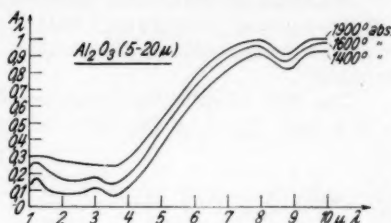


Fig. 9

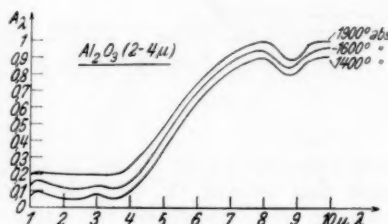


Fig. 10

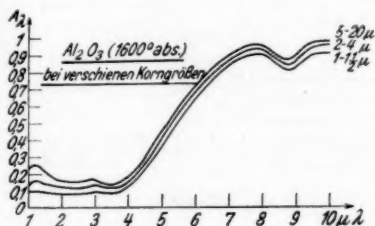


Fig. 11

Minimum des Emissionsvermögens an der Stelle $8,8 \mu$. Von ungefähr 4μ ab steigt das Emissionsvermögen stark an und nähert sich bei 8μ der „Eins“.

Während im Sichtbaren zwischen den Korngrößen $5-20 \mu$ und $2-4 \mu$ von Liebmann¹⁾ kein Unterschied im Emissionsvermögen festgestellt werden konnte, war dieser im Ultrarot vorhanden.

Das MgO , dessen Strahlungsvermögen für die Korngrößen $1-3 \mu$ und $\frac{1}{2}-1 \mu$ Fig. 12 wiedergibt, zeigt in bezug auf

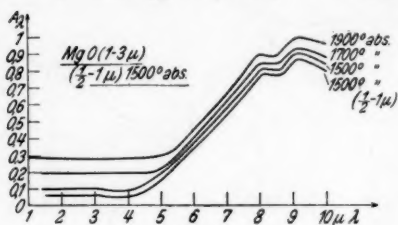


Fig. 12

Korngrößen und Temperaturunterschiede das gleiche Verhalten wie Al_2O_3 . Nur fehlen Maxima des Emissionsvermögens und liegen die Teilminima bei niedrigen Temperaturen in der Gegend von $8,6 \mu$, bei höheren bei $8,4 \mu$. Das Emissionsvermögen im Anfang des Ultrarot

liegt allgemein höher als bei Al_2O_3 gleicher Korngrößen, was auch dem Befund in der Arbeit von Liebmann¹⁾ bei der höchsten Wellenlänge im Sichtbaren entspricht. Der Anstieg des Emissionsvermögens tritt, vor allem bei höheren Temperaturen, erst bei größerer Wellenlänge ein.

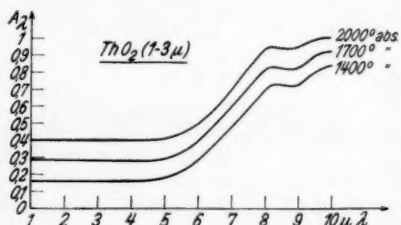


Fig. 13

Das ThO_2 der Fig. 13 zeigt bis ungefähr 5μ ein völlig konstantes Absorptionsvermögen. Dann steigt es auch stark und besitzt bei ungefähr $8,7 \mu$ wieder ein kleines Minimum.

Fig. 14 und die Tabelle bringen die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens für ZrO_2 bei den Korngrößen $2-4 \mu$ und $\frac{1}{2}-1 \mu$. Sie ähneln in ihrem Verlauf denen des Al_2O_3 . Nur treten nirgends Stellen selektiver Absorption auf, die ein Maximum des Emissionsvermögens hervorrufen müßten. In

1) G. Liebmann, a. a. O.

ihrem Anfang zeigen sie einen einheitlichen Abfall des Emissionsvermögens. Mit zunehmender Temperatur und Korngröße steigt wiederum das Emissionsvermögen beträchtlich, und bei ungefähr $8,6 \mu$ liegt wiederum ein Teilminimum.

Das BeO in Fig. 15 zeigt von 1μ an, bei dem das Emissionsvermögen ebenso wie im Dunkelroten bei Liebmann¹⁾ sehr niedrig ist, ein kontinuierliches Ansteigen des Emissionsvermögens, das schon bei 7μ der „Eins“ nahekommt, bei $7,5 \mu$ eine kleine Einsattelung aufweist und bei $8,6 \mu$ wie bei den anderen Oxyden noch ein kleines Minimum besitzt. Danach sinkt es dann wieder kontinuierlich ab. Auch bei BeO liegt das Emissionsvermögen um so höher, je größer die Temperaturen.

Von den reinen Oxyden zeigt schließlich Fig. 16 noch das Emissionsvermögen des CeO_2 bei den Temperaturen 1400° , 1500° und 1600° abs. Bei 1μ findet ein beträchtlicher, und zwar bei niedrigen Temperaturen intensiverer Abfall des Emissionsvermögens statt. In Verbindung mit den Messungsergebnissen von Hoppe²⁾ bei $0,7 \mu$, wo die entsprechenden Kurven in der durchschnittlichen Höhe derer im Ultrarot,

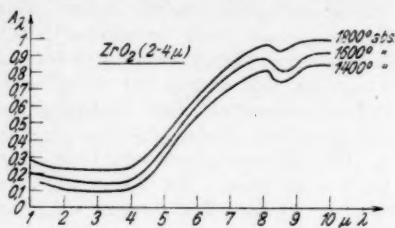


Fig. 14

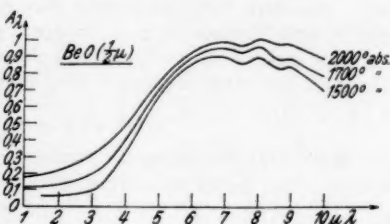


Fig. 15

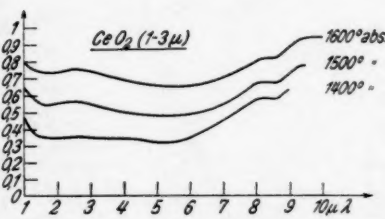


Fig. 16

1) G. Liebmann, a. a. O.

2) H. Hoppe, a. a. O.

also niedriger als bei $1\ \mu$ liegen, führt er zur Annahme, daß in dem nicht untersuchten Gebiet zwischen $0,75$ und $1\ \mu$ in der Nähe der letzten Wellenlänge ein Maximum des Emissionsvermögens vorhanden ist, dessen Abfall sich bei vorliegenden Kurven gerade noch bemerkbar macht. Der stärkere Abfall bei niedrigen Temperaturen würde dann auch im Einklang stehen mit dem bisher bei dieser Arbeit übereinstimmend gefundenen Resultat, daß vorhandene Maxima des Emissionsvermögens bei niedrigeren Temperaturen ausgeprägter sind. — Das Emissionsvermögen von CeO_2 liegt trotz niedriger Temperatur recht hoch. Bei $2,6\ \mu$ zeigt sich ein flaches Maximum, das bei tieferer Temperatur nicht zu bemerken ist. Hinter diesem Maximum fällt das Emissionsvermögen sehr langsam und steigt erst von etwa $6\ \mu$ an, entsprechend der schon hohen Lage aber nur verhältnismäßig wenig, um bei ungefähr $8,4\ \mu$ wieder eine Einsattelung zu zeigen.

Ein außerdem noch untersuchtes Oxyd, das Cr_2O_3 wird innerhalb der nun folgenden Oxydgemische besprochen.

b) Oxydgemische

MgO-ZnO-Mischungen wurden nur bei 1500° abs. gemessen. Bei höheren Temperaturen neigte das Material sehr

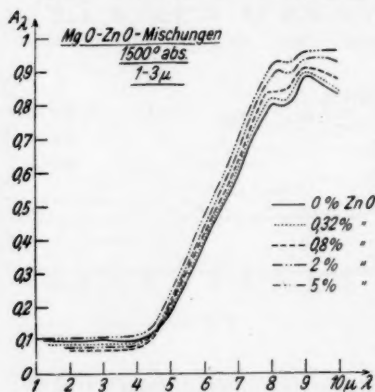


Fig. 17

zu Sprungbildungen, was dem Einfluß des ZnO-Gehaltes zugeschrieben werden muß, da mit reinen MgO-Präparaten ohne Schwierigkeiten Temperaturen bis 1900° abs. erreicht wurden.

Fig. 17 zeigt die Ergebnisse. Ein geringer Zusatz von ZnO zu MgO bewirkt zwischen $1\ \mu$ und $4,7\ \mu$ ein Sinken des Emissionsvermögens. Von den untersuchten Mischungsverhältnissen liegt in dieser Beziehung die Kurve für $0,8\%$ ZnO-

Zusatz am tiefsten. Auch 2% ZnO-Gehalt verlagert die Emissionsvermögenskurve noch unter die des reinen MgO, doch verläuft die Kurve für 5% ZnO-Zusatz bereits oberhalb dieser. Jenseits der Wellenlänge $4,7\ \mu$ liegen die Kurven um so höher,

je größer der ZnO -Gehalt ist. In der Gegend von $8,4 \mu$ zeigt sich wiederum ein vorübergehendes Sinken der Kurven.

Die Fig. 18, 19 und die Tabelle stellen die Emissionsvermögen für reines Cr_2O_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Mischungen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und von den Temperaturen dar. Ähnlich wie bei CeO_2 kann man auch hier bei Cr_2O_3 (Fig. 18) aus dem intensiven Abfall der Kurve bei 1μ in Verbindung mit der etwas tieferen Lage des Emissionsvermögens im langwelligen Sichtbaren bei Liebmann¹⁾ auf ein recht intensives Maximum des Emissionsvermögens kurz vor 1μ schließen, das sich bis 1μ hinauf erstreckt. Das Cr_2O_3 besitzt außerdem im Ultraroten noch Maxima der Absorption bei $1,8, 3$ und $4,1 \mu$ und zwei schärfere Banden bei $4,5$ und 5μ . Bei $8,8 \mu$ zeigt das Emissionsvermögen eine Einsattelung. $0,32\%$ und noch mehr $0,8\%$ Cr_2O_3 -Zusatz zu reinem Al_2O_3 zeigen bis 7μ eigentümlicherweise eine Herabsetzung des Emissionsvermögens, obwohl doch das des reinen Cr_2O_3 ganz außerordentlich höher liegt. Schon diese geringen Beimengungen bewirken eine Andeutung der Absorptionsbande des Cr_2O_3 kurz vor 1μ .

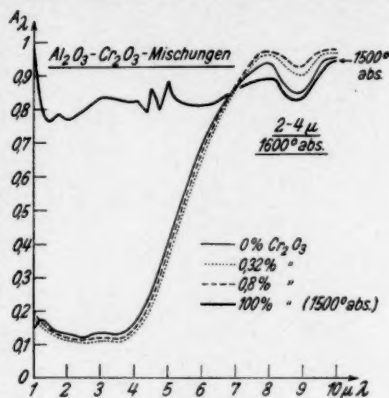


Fig. 18

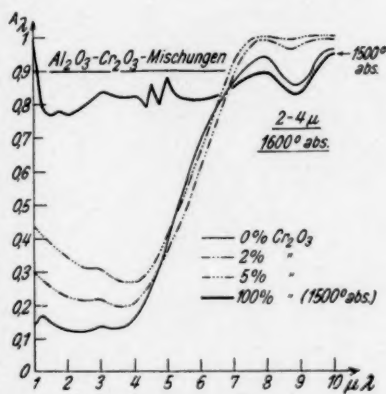


Fig. 19

1) G. Liebmann, a. a. O.

Der übrige Verlauf der Kurven ähnelt indessen noch sehr dem des reinen Al_2O_3 . Bei 2 und 5% Cr_2O_3 -Zusatz verlaufen die Kurven beträchtlich höher. Es tritt bei ihnen eine zweimalige Überschneidung mit der Al_2O_3 -Kurve ein. Bei allen Mischungsverhältnissen zeigt sich wieder eine Einsattelung des Emissionsvermögens in der Gegend von $8,8 \mu$.

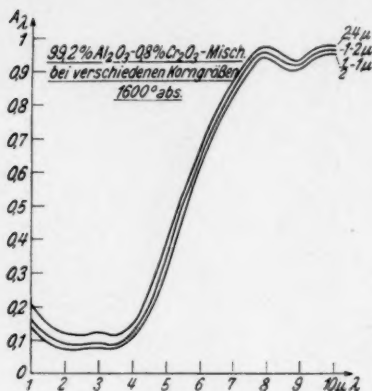


Fig. 20

Die oben diskutierte Erhebung der Kurven für 0,32 und 0,8% Cr_2O_3 -Zusatz bei etwa $1,2 \mu$ über die Al_2O_3 -Kurve gibt auch gleichzeitig die gute Anschlußmöglichkeit an das sichtbare Spektralgebiet. Hier liegen die Emissionsvermögen nämlich nach der Arbeit von Hoppe¹⁾ im Roten um so höher, je größer der Cr_2O_3 -Zusatz ist.

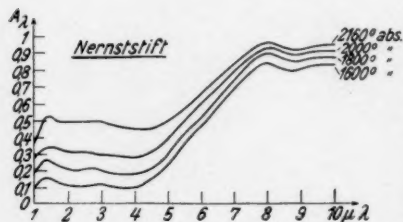


Fig. 21

Fig. 20 und die Tabelle geben für ein Mischungsverhältnis bei zwei verschiedenen Temperaturen eine Gegenüberstellung der Emissionsvermögen in Abhängigkeit von der Korngröße. Es wurde durch Zunahme der Temperaturen sowie der Korngrößen eine Steigerung des Emissionsvermögens

festgestellt. Die Bande bei ungefähr $2,9 \mu$ wird bei Steigerung der Korngrößen ausgeprägter, ihre Lage scheint aber unabhängig von der Temperatur zu sein.

In Fig. 21 sind die Kurven für das Emissionsvermögen des Nernststiftes der üblichen Zusammensetzung aus 85% ZrO_2 und 15% Yttererden dargestellt. Der Durchmesser der Stifte betrug im Durchschnitt 1,5 mm. Der Nernststift zeigt in seinem

1) H. Hoppe, a. a. O.

Absorptionsspektrum verschiedene Maxima in der Gegend von $1,4$, $2,8$ und $5,4 \mu$. Die Bande bei $1,5 \mu$ scheint sich mit zunehmenden Temperaturen auszuprägen und nach längeren Wellenlängen zu verschieben. Diejenige bei $2,8 \mu$ zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. Die Bande bei $5,4 \mu$ verschiebt sich nicht bei Erhöhung der Temperatur, verflacht sich aber.

Zum Schluß geben die Figg. 22, 23 und die Tabelle die spektralen ultraroten Emissionsvermögen der $\text{ThO}_2\text{-CeO}_2$ -Mischungen wieder. Auch hier zeigt sich bei geringen CeO_2 -Zusätzen ein geringeres Emissionsvermögen, und zwar liegt zwischen 1 und $3,6 \mu$ das von $1,4\%$ CeO_2 -Beimengung, bei größeren Wellenlängen das von 2% CeO_2 -Zusatz zum ThO_2 am niedrigsten. Größere Beimengungen von CeO_2 bewirken wieder ein Ansteigen des Emissionsvermögens.

Auch hier ist, also analog dem Befund bei den $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Mischungen, eine Herabsetzung des Emissionsvermögens durch geringen CeO_2 -Zusatz zu bemerken, obwohl die entsprechende Kurve für reines CeO_2 beträchtlich höher liegt. Außerdem haben diese Mischungen eine Bande bei $2,9 \mu$, die weder bei der ThO_2 - noch der CeO_2 -Kurve auftritt. Sie verschiebt sich mit zunehmendem CeO_2 -Gehalt etwas nach kürzeren Wellenlängen hin, was wohl auf Angleichung an die Bande bei $2,6 \mu$ des CeO_2 zurückzuführen ist. Wahrscheinlich entsteht dieser Effekt durch

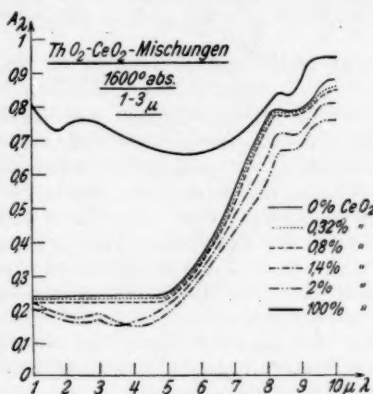


Fig. 22

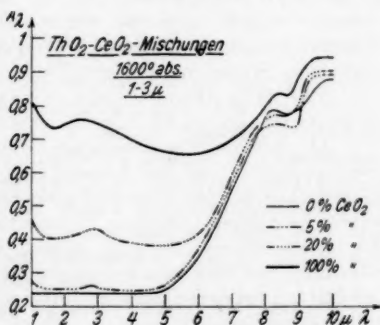


Fig. 23

Überlagerung der mit größer werdendem CeO_2 -Gehalt sich auch verstärkenden $2,6\ \mu$ -Bande über die $2,9\ \mu$ -Bande der Mischungen mit weniger CeO_2 -Zusatz infolge der in diesem Gebiet geringen spektralen Reinheit, auf die im Anfang der Arbeit bereits hingewiesen wurde. Auch bei den ThO_2 - CeO_2 -Mischungen zeigt sich wieder die allgemein gefundene Absorptionsverminderung in der Gegend von $8,6\ \mu$.

7. Fehlergrenzen

Was die Genauigkeit der Ergebnisse anbetrifft, so wurde von einer theoretischen Berechnung der Fehlergrenzen Abstand genommen, weil wegen der Mannigfaltigkeit der Teilfehler bei den einzelnen Untersuchungen ihr Zusammenhang untereinander ein zu komplizierter ist. Eine ausführliche Fehlerdiskussion betreffs der Bestimmung der wahren Temperaturen nach der Fleckmethode findet sich überdies in der Arbeit von Liebmann¹⁾, nach der diese Temperaturbestimmung auf $\pm 10^\circ$ genau ist. Der Verfasser weist auch auf einen systematischen Fehler hin, den die aus den unter der Oberfläche gelegenen heißeren Schichten dringende Strahlung hervorruft. Er kommt durch theoretische Erwägungen zu einem Fehler, der sich bei dem Emissionsvermögen mit 16% Ungenauigkeit auswirken kann. Er bemerkt aber gleichzeitig, daß die Durchstrahlung bei von außen erhitzten, schlecht wärmeleitenden Körpern wegen des entgegengesetzt gerichteten Temperaturgradienten im umgekehrten Sinne zu gleichen Fehlern führt.

Die Meßgenauigkeit des verwandten Pyrometers betrug ohne Rauchglas $\pm 3^\circ$, mit Rauchglas $\pm 5^\circ$.

Als weitere Fehlerbeiträge kommen noch hinzu die Ablesegenauigkeit bei der Auswertung der Emissionskurven, die naturgemäß in den verschiedenen Spektralbereichen wegen der unterschiedlichen Emission prozentual verschieden ist, sowie der spektrale Spaltbereich gemäß Fig. 1. Dieser wirkt sich allerdings im Emissionsvermögen nur an den Stellen aus, wo selektive Absorptionsbanden mit geringer spektraler Reinheit zusammenfallen.

Der spektrale Spaltbereich ist übrigens in Wirklichkeit noch etwas ungünstiger als der berechnete, da durch den Astigmatismus der Spiegel eine Verzerrung des Bildes vom Eintrittsspalt auf dem Austrittsspalt bewirkt wird. Auf die dadurch hervorgerufenen Bildfehler weisen eingehende Unter-

1) G. Liebmann, a. a. O.

suchungen von Czerny und Turner¹⁾, sowie Czerny und Plettig²⁾ hin. Gemäß diesen Arbeiten entsprach der Strahlengang in dem von mir verwandten Spektrometer leider insofern dem ungünstigeren Falle, als die beiden Hohlspiegel den von ihnen bewirkten Astigmatismus nicht gegenseitig kompensierten.

Auch das Öffnungsverhältnis 1:4,7 war in dieser Beziehung ungünstig groß.

Schließlich kommt noch ein kleinerer Fehlerbeitrag durch Krümmung des Spaltbildes zustande. Die Strahlen, die vom oberen bzw. unteren Rande des Eintrittspaltes kommen, durchsetzen das Prisma nicht horizontal, weil sie nicht aus dem Brennpunkt des Konkavspiegels kommen; die Spaltenden erscheinen daher stärker abgelenkt als die Mitte. Dadurch entsteht eine Vergrößerung der mittleren Wellenlänge des austretenden Strahlenbündels und eine Verschiebung eines Intensitätsextrems nach kürzeren Wellenlängen.

Da alle Kurven mindestens zweimal, meist aber öfter durchgemessen wurden, niemals aber eine Abweichung von mehr als 8% auftrat, kann für die wiedergegebenen Mittelwertskurven eine ungefähre Genauigkeit von 5% angegeben werden, wenn man nur die Meßungenauigkeiten berücksichtigt. Bezieht man auch die systematischen Fehler mit ein, so liegt natürlich die Fehlergrenze höher, sicher aber nicht über 15%.

8. Diskussion der Ergebnisse

Die untersuchten weißen Oxyde haben bei gegebener Temperatur bei Korngrößen zwischen etwa $1\ \mu$ und $4\text{--}5\ \mu$ verhältnismäßig niedrige, fast konstante Emissionsvermögen. Oberhalb dieses Wellenlängenbereiches steigen ihre Emissionsvermögen dann stark an, so daß diese Oxyde bei etwa $7\text{--}8\ \mu$ nahezu schwarz strahlen. Sie zeigen also ein ähnliches Verhalten wie im Sichtbaren³⁾, nur mit dem Unterschiede, daß dort die Kurven ihrer Emissionsvermögen sich der „Eins“ mit kürzeren Wellenlängen nähern.

Bemerkenswert ist der Befund, daß im Ultrarot die gefärbten Oxyde, von denen CeO_2 und Cr_2O_3 untersucht wurden, zwischen $1\ \mu$ und $7\ \mu$ beträchtlich höhere Emissionsvermögen aufweisen, als die weißen, was aus der Tabelle auf S. 793 ersichtlich ist. Ein analoges Verhalten hatten wiederum die

1) M. Czerny u. A. F. Turner, Ztschr. f. Phys. 61. S. 729. 1930.

2) M. Czerny u. Plettig, Ztschr. f. Phys. 63. S. 590. 1930.

3) G. Liebmann, a. a. O.

entsprechenden Untersuchungen von Hoppe¹⁾ im sichtbaren Gebiet, hier aber in dessen langwelligerem Teil, gezeigt. Insofern ist also bei sämtlichen untersuchten Oxyden eine gewisse spiegelbildliche Ähnlichkeit des Verlaufs der Emissionsvermögenskurven im Ultrarot zu dem im Sichtbaren festzustellen.

Die für alle Oxyde und Oxydgemische als gemeinsam gültig befundene Steigerung des Emissionsvermögens mit zunehmender Temperatur für jede Stelle des untersuchten Spektralbereiches steht im Einklang mit den Untersuchungsergebnissen von Skaupy und Liebmann²⁾, Liebmann³⁾ und Hoppe¹⁾ im sichtbaren Gebiet.

In dem untersuchten Korngrößenbereich ($20\ \mu$ bis $0,5\ \mu$) nimmt das Emissionsvermögen der untersuchten Oxyde und Oxydgemische bei allen Temperaturen und Wellenlängen mit der Korngröße ab, und gleichzeitig verflachen die Absorptionsvermögensbanden. Nach Skaupy⁴⁾ und²⁾ tritt bei Verkleinerung von großen Kristallkörnern, etwa von Einkristallen durch Sprungbildung, infolge der vermehrten Zahl der Grenzflächen zunächst trotz dadurch bedingten Wachsens des Reflexionsvermögens eine Steigerung des Absorptionsvermögens, damit also auch des Emissionsvermögens auf Kosten der Durchlässigkeit auf. Ist die Verkleinerung der Korngrößen aber so weit getrieben, daß die Verringerung der Durchlässigkeit nur noch gering ist, so fällt bei weiterer Korngrößenverkleinerung fortan praktisch allein die damit verbundene Steigerung des Reflexionsvermögens ins Gewicht, die nur eine Herabsetzung des Absorptionsvermögens bewirkt. Das Emissionsvermögen nimmt demnach von hier an mit der Korngröße wieder ab. Für die untersuchten Oxyde und Oxydgemische gehört also der Korngrößenbereich $20\ \mu$ bis $0,5\ \mu$ diesem Gebiete an. Auch die mit Verkleinerung der Korngrößen konform gehende Verflachung der Banden des Absorptionsvermögens hat in jener gleichzeitig auftretenden Vergrößerung des Reflexionsvermögens ihren Grund, da hierdurch die von den Strahlen bis zur Reflexion durchstrahlte Schichtdicke geringer wird, so daß durch selektive Absorption nur ein geringerer Teil der einfallenden Strahlung geschwächt werden kann. Betreffs der in neuester Zeit von Skaupy und Hoppe vertretenen Ansicht, daß die Emission der weißen Oxyde im kurzwelligen Ultrarot allein

1) H. Hoppe, a. a. O.

2) F. Skaupy u. G. Liebmann, *Phys. Ztschr.* 31. S. 373. 1930.

3) G. Liebmann, a. a. O.

4) F. Skaupy, a. a. O.

Tabelle

λ in μ	ZrO_2		$Al_2O_3 + Cr_2O_3$				$99,2\% Al_2O_3 + 0,8\% Cr_2O_3$				$ThO_2 + CeO_2$				
	$1/2-1 \mu$		$2-4 \mu$		1800° abs.		1800° abs.		$1-3 \mu$, 1800° abs.						
	1600°	1800°	0%	$0,32\%$	2%	5%	Korngröße				CeO ₂ -Gehalt in Prozenten				
							$1/2-1 \mu$	$1-2 \mu$	$2-4 \mu$	0%	$0,8\%$	$1,4\%$	2%	5%	20%
1,0	—	—	19	22	32	46	16	19	24	32	30	26	28	42	70
1,2	—	—	19	20	30	44	15	17	22	32	32	25	27,5	39	68
1,5	12,5	16,5	19	19	27	41	13	15	20	32	32	29	27	35	64
1,8	11	15,5	19	17	25	38	12	14	18	32	32	29	26	33	62
2,0	10	15	19	16	24	36	11	13	17	32	32	29	24	33	62
2,4	8,5	14,5	19	16	23	34	11	13	16	32	32	29	24	34	64
2,8	8	14	20	17	23	32	12	14	17	32	32	29	24,5	35	66
3,0	8	14	20	17	23	32	12	14	17	32	32	29	25	35	66
3,5	8	14	19	16	22	29	12	13	17	32	29	24	25	33	64
4,0	9	16	21	19	24	30	15	16	19	32	29	24,5	23,5	32,5	62
4,5	23	31	27	30	35	24	26	29	25	33	30	25	23	33	60
5,0	25	36	45	41	38	43	37	40	43	33	30	27,5	25	35	60
5,5	35	48	59	55	50	56	50	53	57	36	34	32	29	40	60
6,0	45	57	69	66	64	69	62	66	68	42	40	38	33	45	60,5
6,5	53,5	66	80	77	77	82	74	77	80	50	48	44	40	54	64
7,0	61	73	89	89	92	95	86	88	90	61	58	54	46	64	70
7,5	67	78	94	95	97	99	93	95	96	74	70	65	55	74	77
8,0	70	80,5	97	98	99	100	95	96	97	85	82	75	66	80	84
8,5	66	77,5	91	95	98	99	92	94	96	85	82	78	71	80	84
9,0	70,5	86	93	93	98	99	93	94	96	87	84	82	74	85	95
9,5	75	88	96	97	99	99	96	97	98	94	90	87	83	96	99
10,0	76	88,5	97	97	99	99	97	98	99	96	91	87,5	84	97	100

auf „Korngrenzenstrahlung“ zurückzuführen ist, sei auf die diesbezügliche Arbeit¹⁾ hingewiesen.

Die allgemein beobachtete Tatsache des Verflachens der Absorptionsbanden bei Steigerung der Temperatur entspricht der Starkschen Theorie, nach welcher diskrete Linien und Banden inneren Eigenschwingungen des positiven Atomions entsprechen, angeregt durch die Wärmebewegung bei Temperaturstrahlung, ein kontinuierliches Spektrum dagegen durch Stöße freier Elektronen gegen Moleküle entsteht. Das Gesetz der Widerstandsabnahme bei vorliegenden Leitern zweiter Klasse zeigt aber, daß die Zahl der frei beweglichen Elektronen mit der Erhitzung steigt, gleichzeitig also das Bandenspektrum hinter dem kontinuierlichen Spektrum relativ zurücktritt.

Ein eigentümliches Verhalten zeigen die untersuchten Oxydgemische. Mischungen aus geringen Zusätzen eines gefärbten Oxydes (ZnO , Cr_2O_3 , CeO_2) zu einem weißen Oxyd (MgO , Al_2O_3 , ThO_2) weisen im allgemeinen ein niedrigeres Emissionsvermögen als das weiße Oxyd auf, obwohl die gefärbten Oxyde für sich weit höhere Emissionsvermögen haben. Erst bei größeren Zusätzen steigt das Emissionsvermögen der Gemische wieder an, um sich schließlich über das der weißen Oxyde zu erheben. Die gute Ökonomie des Auerstrumpfes ist demnach wohl nicht nur den günstigen Verhältnissen im sichtbaren Gebiet, sondern auch diesem Umstande zu verdanken. Über die Erklärung für dieses bemerkenswerte Verhalten, das auch in ähnlicher Art Liebmann²⁾ bei Gesamtstrahlungsmessungen des Systems Thoroxyd-Ceroxyd festgestellt hat, vgl. Skaupy und Hoppe.¹⁾

Von den im untersuchten Spektralgebiet früher beobachteten, vielen Oxyden gemeinsamen Maximis der Emission findet sich in den Kurven der Emissionsvermögen nur eine Bande bei etwa $2,9 \mu$ für fast alle Oxyde wieder. Diese ist also wirklich auf ein Maximum des Absorptionsvermögens zurückzuführen, während die anderen bei der Beziehung der Emissionen auf die des S.K. (Emissionsvermögen) nicht auftreten. Von Coblentz³⁾ wird diese Bande bei $2,85 \mu$ angegeben.

Die von anderen Verff. beobachtete Übereinstimmung der Lage der Emissionsmaxima für kompakte Oxyde mit der-

1) F. Skaupy u. H. Hoppe, *Ztschr. f. techn. Phys.* **13**. S. 226. 1932.

2) G. Liebmann, *Ztschr. f. Phys.* **71**. S. 416. 1930.

3) W. W. Coblentz, *Bull. Bur. Stand.* **5**. S. 159. 1908; **7**. S. 243. 1911; *Jahrb. d. Radioakt.* **7**. S. 123. 1910.

jenigen für den S. K. gleicher Temperatur findet sich auch in vorliegenden Kurven bestätigt, weil in diesem Wellenlängenbereich das Emissionsvermögen der Oxyde und Oxydgemische sich nur verhältnismäßig wenig ändert, bei Umrechnung auf die Emission also diese ihr Maximum bei dem des S. K. haben muß.

Da, wie bereits früher erwähnt (Nr. 5), ein unmittelbarer Vergleich zwischen Kurven der Emission und denen des Emissionsvermögens nicht angängig ist, wurde aus dem spektralen Emissionsvermögen von ZrO_2 die spektrale Emission berechnet. Dabei wurde die von Coblentz¹⁾ gefundene Bande bei $4,3 \mu$ jedoch nicht entdeckt. Es liegt daher der Schluß nahe, daß es sich bei dem von Coblentz untersuchten ZrO_2 um durchsichtiges oder vielleicht in zu dünner Schicht untersuchtes Material handelt. Denn solche durchlässigen Körper zeigen, wie viele Untersuchungen an Einkristallen und Glühstrümpfen bewiesen haben, eine einheitliche, stark ausgeprägte Emissionsbande bei $4,3 \mu$.

Schließlich ist noch die allen untersuchten Oxyden und Oxydgemischen gemeinsame Einsenkung in den Kurven ihrer Emissionsvermögen in der Gegend zwischen $8,4 \mu$ und $8,8 \mu$ zu erwähnen. Ihre Absorptionsvermögen sind also an diesen Stellen herabgesetzt; es muß demnach die Summe ($R + D$) ihrer Reflexionsvermögen und Durchlässigkeiten größer geworden sein. Da kein Grund für die Annahme einer plötzlichen Steigerung der Durchlässigkeiten D vorhanden ist, wohl aber bei den Metallen und Metalloxyden in dieser Gegend Stellen selektiver Reflexion festgestellt sind, so ist dieses übereinstimmende Verhalten sämtlicher Oxyde und Oxydgemische wohl mit metallischer Reflexion zu erklären. Aschkinass²⁾ fand solche Reflexionsstellen am Quarz bei $8,4 \mu$ und $8,8 \mu$, Rubens und Nichols³⁾ bei $8,5$ und $9,02 \mu$. Coblentz⁴⁾ stellte übrigens ebenfalls bei den Oxyden hinter 8μ starke Banden selektiver Reflexion fest.

9. Zusammenfassung

1. Die Emissionsvermögen einer Reihe von kompakten, elektrisch geheizten Oxyden und Oxydgemischen im Ultraroten zwischen 1μ und 10μ wurden erstmalig bei exakter Tempe-

1) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. 5. S. 159. 1908; 7. S. 243. 1911.

2) E. Aschkinass, Verh. d. D. Phys. Ges. 1898. S. 1901.

3) H. Rubens u. E. F. Nichols, Ann. d. Phys. 60. S. 432. 1897.

4) W. W. Coblentz, a. a. O.

raturbestimmung und in Abhängigkeit von Wellenlänge, Temperatur, Korngröße und Zusammensetzung mit Hilfe einer selbsttätigen Registriervorrichtung bestimmt.

2. Die Emissionsvermögen aller untersuchten weißen Oxyde zeigen bei gegebener Temperatur zwischen $1\ \mu$ und etwa $4\text{--}5\ \mu$ verhältnismäßig niedrige, fast konstante Werte, um oberhalb dieses Wellenlängenbereiches stark anzusteigen und bei $7\text{--}8\ \mu$ dem Wert 1 nahezukommen.

3. Die Emissionsvermögen der beiden untersuchten gefärbten Oxyde CeO_2 und Cr_2O_3 liegen zwischen $1\ \mu$ und $7\ \mu$ bedeutend höher als die der weißen Oxyde gleicher Temperatur und Wellenlänge.

4. Die Emissionsvermögen sämtlicher untersuchten Oxyde und Oxydgemische steigen mit zunehmenden Temperaturen an jeder Stelle des untersuchten Spektralbereiches an.

5. Die Emissionsvermögen der untersuchten Oxyde und Oxydgemische nehmen in dem Korngrößenbereich $20\ \mu$ bis $0,5\ \mu$ bei allen Temperaturen und Wellenlängen mit der Korngröße ab.

6. Oxydgemische aus einem weißen Oxyd (MgO , Al_2O_3 , ThO_2) mit Zusätzen eines gefärbten Oxydes (ZnO , Cr_2O_3 , CeO_2) zeigen im allgemeinen bei geringen Zusätzen ein niedrigeres Emissionsvermögen als das weiße Oxyd, obwohl die gefärbten Oxyde weit höhere Emissionsvermögen aufweisen als die weißen. Erst bei größeren Zusätzen steigt das Emissionsvermögen des Gemisches wieder an, um sich schließlich über das der weißen Oxyde zu erheben.

7. Von den im untersuchten Spektralgebiet früher beobachteten, vielen Oxyden gemeinsamen Maximis der Emission findet sich in den erhaltenen Kurven für die Emissionsvermögen nur eine Bande bei etwa $2,9\ \mu$ für fast alle Oxyde wieder, die also wirklich auf ein Maximum der Absorptionsvermögen an dieser Stelle zurückzuführen sind, während die anderen bei Beziehung der Emissionen auf die des S. K. (Emissionsvermögen) nicht auftreten. Ferner ist stets zwischen $8,4\ \mu$ und $8,8\ \mu$ ein Minimum in den Kurven der Absorptionsvermögen zu beobachten, in Übereinstimmung mit dem sowohl an Metalloxyden wie an Metallen sonst bekannten Verhalten.

10. Anhang

Einfluß der umgebenden Atmosphäre auf die Temperaturstrahlung

Im Zusammenhang mit der von F. Skaupy vertretenen Annahme, daß die Temperaturstrahlung an den Korngrenzen ihren Ursprung hat, wurden im Anschluß an vorliegende Unter-

suchung noch einige orientierende Messungen im sichtbaren Gebiet an verschiedenen Oxyden und Oxydgemischen unter-
nommen, die einen eventuellen Einfluß verschiedenartiger
Atmosphären auf die Strahlungseigenschaften in Abhängigkeit
von verschiedenen Faktoren qualitativ ermitteln sollten. Da
diese Ergebnisse vielleicht Veranlassung geben, die Materie
einmal einer umfassenderen Untersuchung im gesamten sicht-
baren Gebiet zu unterziehen und daraus eventuell allgemein
gültige Folgerungen abzuleiten, seien im folgenden nur kurz
die bisherigen Ergebnisse an Hand einiger Kurven wieder-
gegeben.

Wenn eine Abhängigkeit der Emissionsvermögen für
Oxyde von den sie umgebenden Gasen vorhanden ist, konnte
die von Skaupy¹⁾ vorgeschlagene und von Liebmann²⁾ genau
beschriebene Fleckmethode mit Flecken aus Nernstmasse zur
Bestimmung der wahren Temperatur des Strahlers nicht ver-
wandt werden, da sich dann auch das Emissionsvermögen
dieser Flecken verändern würde. Es wurden daher bei vor-
liegenden Messungen diese Flecke durch solche aus kleinen
Stückchen (etwa 1 mm²) flachgehämmerten Platindrahtes ver-
wandt, die mit Hilfe eines Breies aus Nernstmasse und Zirkon-
oxydchloridlösung auf die Strahler aufgekittet wurden.

Da es sich bei diesen Versuchen nicht um die Bestimmung
einer bestimmten wahren Temperatur, sondern nur um den
Vergleich bei gleichen wahren Temperaturen handelte, genügte
es, in den verschiedenen Gasen die schwarzen Temperaturen
des Untersuchungsmaterials bei jeweils gleichen schwarzen
Temperaturen des Platinfleckes zu bestimmen, da hierdurch
auch Übereinstimmung der wahren Temperaturen der Unter-
lage gewährleistet war.

Es ergab sich hierbei für Nernstmasse und Al_2O_3 in Luft
einerseits, Sauerstoff andererseits, kein Unterschied der schwarzen
Temperaturen bei gleichen wahren Temperaturen zwischen
etwa 1400° und 1900° abs., demnach also auch keine Ände-
rung des Emissionsvermögens im Roten und im Blauen.

Wohl aber zeigten, wie aus Fig. 24 hervorgeht, die
schwarzen Temperaturen im Roten für Nernststifte, Gemische
aus 95% Al_2O_3 + 5% Cr_2O_3 und aus 95% ThO_2 + 5% CeO_2 ,
sowie reines ThO_2 und reines Al_2O_3 eine Änderung ihrer Ab-
hängigkeit von dem Wattverbrauch in Luft einerseits, und Sauer-
stoff andererseits insofern, als bei gleichen Wattzahlen die schwar-

1) F. Skaupy, Ztschr. f. Phys. 12. S. 177. 1922.

2) G. Liebmann, a. a. O.

zen Temperaturen dieser Strahler in Luft um 20° bis 60° höher lagen als in Sauerstoff. Diese Abhängigkeitsänderung war im

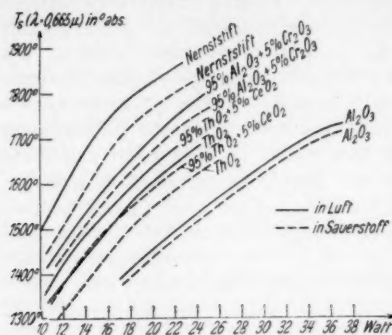


Fig. 24

mische Reaktion oder eine dritte Ursache zurückzuführen sind, sei dahingestellt.

Fig. 25 zeigt für dieselben Körper das umgekehrte Verhalten in Abhängigkeit vom Widerstand. In Luft einerseits,

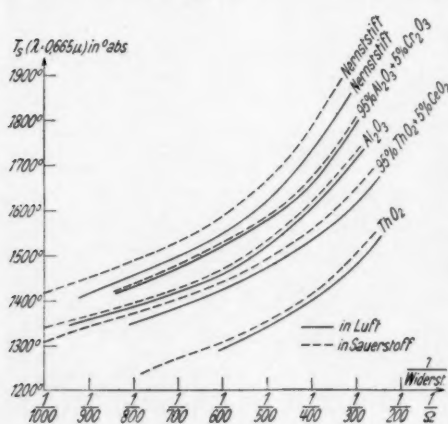


Fig. 25

Fig. 26 und Fig. 27 bringen schließlich noch analoge Veränderungen für die Lichtstärke des Nernststiftes in Luft,

gleichen Sinne für die schwarzen Temperaturen im Blauen vorhanden, nur schienen hier die Unterschiede etwas geringer. Ob die Unterschiede zwischen Luft und Sauerstoff bei gleicher schwarzer Temperatur der Strahler, die nach dem vorhergehenden gleicher wahrer Temperatur entspricht, auf einen Unterschied der Wärmeleitvermögen der Gase, auf eine che-

und in Luft mit 10% Wasserdampf andererseits, konnten dagegen für Nernststifte und Al_2O_3 keine Unterschiede der Abhängigkeit ihrer schwarzen Temperaturen im Roten von Wattzahl und Widerstand festgestellt werden.

Ein Zusatz von Chlorgas zu Luft machte durch Reaktion mit dem Untersuchungsmaterial eine Beobachtung unmöglich.

Sauerstoff, Kohlensäure und Stickstoff. Als Ordinaten sind Hefnerkerzen mit einem unbestimmten Proportionalitätsfaktor $1/x$ aufgetragen, als Abszissen wieder Watt resp. Leitfähigkeit.

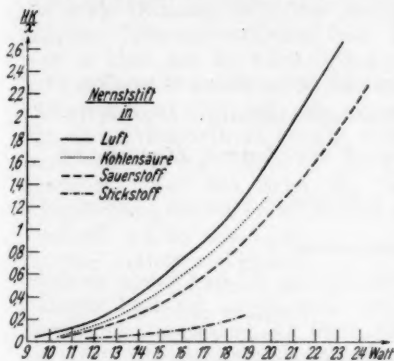


Fig. 26

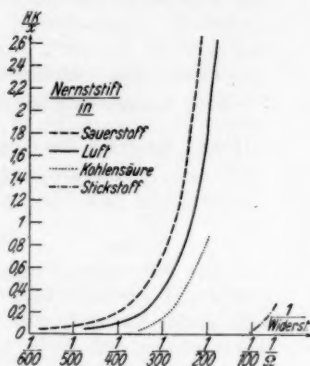


Fig. 27

Wiederum zeigt sich, analog den Figg. 24 und 25 für die schwarzen Temperaturen im Roten, bei gleichem Wattverbrauch des Nernststiftes eine größere Lichtstärke in Luft als in Sauerstoff, bei gleichem Widerstand das umgekehrte Verhalten.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Dr. F. Skaupy spreche ich für die Anregung und dauernde Förderung der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aus. Auch Herrn Dr. G. Liebmann möchte ich an dieser Stelle für stets gern gewährte Ratschläge herzlichst danken. Schließlich bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung der Apparatur und die für die Untersuchung zur Verfügung gestellten Mittel zu großem Danke verpflichtet.

Berlin, Pintschstr. 3, im Mai 1932.

(Eingegangen am 23. Januar 1934)

Über die ultravioletten Absorptionsbanden des Sauerstoffs (Schumann-Runge-Banden)

Von James Curry und Gerhard Herzberg

(Mit 4 Figuren)

A. Einleitung

Die Schumann-Runge-Banden des O_2 sind schon vielfach untersucht worden. Bekanntlich sind sie es, die die Undurchsichtigkeit der Luft unterhalb 1900 ÅE bedingen. Sie treten daher immer auf, wenn man ein kontinuierliches Spektrum in diesem Gebiet in Luft untersucht. Während nun aber der von Runge in Emission entdeckte langwellige Teil desselben Bandensystems, sowie die langwelligen Ausläufer der Absorption bei hoher Temperatur eingehend untersucht worden sind¹⁾, gilt dies merkwürdigerweise nicht von der so leicht zu erhaltenden Absorption im kalten Gas. Es existieren hier nur die Untersuchungen von Ducleaux und Jeantet²⁾ und Leifson³⁾ bei ziemlich geringer Dispersion.

Da wir zufällig diese Banden bei Versuchen, die zu ganz anderen Zwecken dienten, mit ziemlich großer Dispersion erhielten (3. Ordnung des 3 m-Gitters des Darmstädter Instituts) hielten wir es für der Mühe wert, die Platten auszumessen und darüber ganz kurz zu berichten.

B. Die Aufnahmen

Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe nach Scheibe.⁴⁾ Es zeigte sich sehr bald, daß das uns zur Verfügung stehende von Wood gelieferte Gitter die bemerkens-

1) C. Füchtbauer und E. Holm, *Phys. Ztschr.* **26**, S. 345. 1925.
— H. Fesefeldt, *Ztschr. f. wiss. Phot.* **25**, S. 33. 1927. — W. Lochte-Holtgreven u. G. H. Dieke, *Ann. d. Phys.* [5] **3**, S. 937. 1929. — W. Ossenbrüggen, *Ztschr. f. Phys.* **49**, S. 167. 1928.

2) J. Ducleaux u. P. Jeantet, *C. R.* **173**, S. 581. 1921.

3) S. W. Leifson, *Astrophys. Journ.* **63**, S. 73. 1926.

4) G. Scheibe, F. Povenz u. C. F. Lindström, *Ztschr. f. Phys. Chem. B* **20**, S. 283. 1933.

werte Eigenschaft hat, daß, ebenso wie die zweite Ordnung des Spektralgebietes bei 3000 ÅE auch die dritte Ordnung des Gebietes um 2000 ÅE ganz wesentlich intensiver ist als die erste Ordnung, trotz des durch die größere Dispersion bedingten Intensitätsverlustes des H_2 -Kontinuums. Natürlich war es aber, um die dritte Ordnung von 2000 ÅE zu erhalten, notwendig, die an dieselbe Stelle der Platte fallende zweite Ordnung von 3000 ÅE, die sehr intensiv ist, auszuschalten. Da eine Filtermethode hierfür nicht in Frage kommt, wurde eine von Scheibe (a. a. O.) angegebene Methode etwas abgeändert. Vor den Spalt des Spektrographen wurde eine Zylinderlinse, die bis auf ein Drittel abgedeckt war, angebracht.¹⁾

Dadurch wurde das Licht spektral zerlegt und gleichzeitig in der Spaltebene abgebildet. In dieser entstand also bei geeigneter Justierung (vgl. Fig. 1) ein Spektrum, das sich senkrecht zum Spalt erstreckt.

Durch die Verwendung einer Zylinderlinse ist es möglich, den ganzen Spalt mit dem gewünschten Spektralbereich zu beleuchten und infolge der Abbildung (bei genügend kurzer Brennweite) auch das ganze Gitter auszuleuchten, was zur Ausnutzung des Auflösungsvermögens ja notwendig ist. Durch Verschiebung der Zylinderlinse konnten die verschiedenen Spektralbereiche auf den Spalt gebracht werden. Auf diese Weise kann allerdings bei einer Aufnahme jeweils nur ein beschränktes Spektralgebiet erhalten werden, das mit abnehmender Wellenlänge auch noch an Ausdehnung abnimmt wegen der zunehmenden Dispersion des Quarzes. Dies kann man aber gerne in Kauf nehmen für die dadurch erzielte Freiheit von Streulicht und anderen unerwünschten Ordnungen.

Von den so erhaltenen Aufnahmen der O_2 -Absorptionsbanden ist in Fig. 2 ein Stück vergrößert wiedergegeben. Wegen der Sensibilisierung mit Vaseline ist die Platte nicht sehr homogen. Die Intensität der Banden nimmt nach kürzeren Wellen außerordentlich rasch zu. Um trotzdem die Banden auf derselben Reproduktion einigermaßen gut hervortreten zu lassen, wurde beim Kopieren der kurzwellige Teil weniger stark

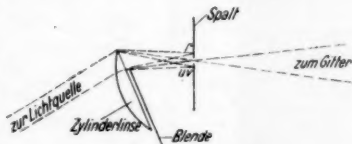


Fig. 1. Beleuchtung des Spektrographenspaltes mit verschiedenen Spektralbereichen

1) Scheibe benutzte eine gewöhnliche Linse.

belichtet als der langwellige. Die Intensitäten der Banden auf der Reproduktion sind also nicht vergleichbar. Die Dispersion auf den Aufnahmen ist 1,7 ÅE pro Millimeter. Die

Ausmessung erfolgte mit dem Abbeschen Komparator und zwar wurden zwei verschiedene Platten je viermal durchgemessen und das Mittel gebildet. Die Genauigkeit dürfte je nach der Güte der Linien (Intensität, Überlagerung, Breite) $\pm 0,1$ bis $\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$ betragen.

C. Bandenanalyse und Rotationskonstanten

Während bei den bisherigen Messungen der Schumannschen Banden (Ducleaux und Jeantet, a. a. O. und Leifson, a. a. O.) immer je zwei Linien von *P*- und *R*-Zweig zusammenfallend gemessen wurden, so daß die Banden nur aus einem Zweig zu bestehen schienen, ist hier bei mehreren Banden *P*- und *R*-Zweig wohl getrennt (vgl. die Reproduktion).

In Tab. 1 sind die Zweige der gemessenen Banden (1—0, 2—0, 3—0, 4—0, 5—0; 4—1, 5—1, 6—1, 7—1) zusammengestellt. Die Banden 1—0 und 4—1 sind bisher noch nicht beobachtet worden.

Die Berechnung der Molekülkonstanten aus den Banden der Tab. 1 ist wegen der verhältnismäßig geringen Frequenzdispersion in diesem Spektralbereich naturgemäß nicht so genau wie es aus den langwelligeren Banden möglich ist. Insbesondere sind die Konstanten des Grundzustandes mit sehr großer Genauigkeit aus den atmosphärischen O_2 -Banden bekannt. Es wurde deshalb nicht versucht, die Rotationskonstanten des unteren Zustandes aus den obigen Daten neu zu ermitteln, sondern es wurden die *B*-Werte

des unteren Zustandes für $v'' = 0$ und $v'' = 1$ als bekannt angesehen. Mit diesen und angenäherten *B*-Werten für den oberen Zustand (nach Ossenbrüggen und Lochte-Holtgreven und Dieke, a. a. O.) wurden die einzelnen Zweige der Banden

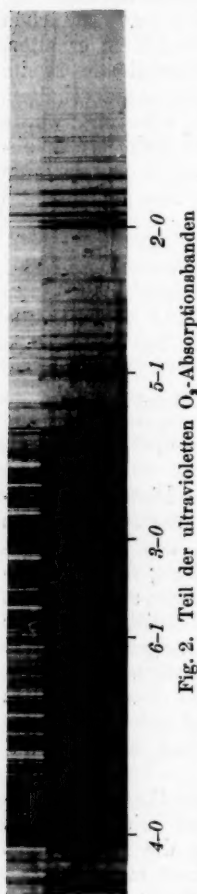


Fig. 2. Teil der ultravioletten O_2 -Absorptionsbanden

Tabelle 1
Wellenzahlen $\nu_{\text{vak.}}$ der Bandenlinien

1—0 Bande $\nu_0 = 50045,6_s$			2—0 Bande $\nu_0 = 50710,7_s$				
K	R(K)	P(K)	K	R(K)	beob. — ber.	P(K)	beob. — ber.
1	—	50044,59 R	1	—	—	—	—
3	50044,59 P	034,94 R	3	50708,90	— 0,14	50698,16	+ 0,11
5	034,94 P	018,74	5	700,26	— 0,16	683,21	+ 0,05
7	022,41	49998,26	7	686,33	— 0,27	662,90	— 0,18
9	003,81	973,75	9	667,65	+ 0,11	637,58	— 0,18
11	49979,93	943,74	11	643,33	+ 0,08	607,10	— 0,10
13	951,38	908,13	13	613,91	+ 0,16	571,42	— 0,02
15	918,01	—	15	579,08	+ 0,06	530,52	+ 0,03
			17	539,14	+ 0,06	484,28	— 0,03
			19	493,89	0,00	432,93	0,00
			21	443,36	— 0,14	376,54	+ 0,21
			23	387,14	— 0,75	—	—
3—0 Bande $\nu_0 = 51352,2$			4—0 Bande $\nu_0 = 51969,9_s$				
K	R(K)	P(K)	K	R(K)		P(K)	
1	—	—	11	—		51864,09 R	
3	51351,14 \bar{u}	51340,43 R	13	51864,09 P		827,69 R	
5	340,43 P	326,31 R	15	827,69 P		786,02 R	
7	326,31 P	305,27 R	17	786,02 P		737,69 R	
9	305,27 P	278,78	19	737,69 P		681,75	
11	282,45	246,94	21	686,53		622,71	
13	252,00	210,68	23	628,44		556,32	
15	216,38	168,73	25	564,04		—	
17	175,53	121,75	5—0 Bande $\nu_0 = 52562,9$				
19	128,98	069,14	K	R(K)		P(K)	
21	077,49	011,39	21	—		52208,92 R	
23	020,12	50948,51	23	52208,92 P		142,66 R	
25	50957,23 \bar{u}	880,19	25	142,66 P		—	
4—1 Bande $\nu_0 = 50413,3_s$			5—1 Bande $\nu_0 = 51005,2_s$				
K	R(K)	P(K)	K	R(K)		P(K)	
1	—	50411,15 R	1	—		51002,45 R	
3	50411,15 P	400,96 R	3	51002,45 P		50992,56 R	
5	400,96 P	387,14 R \bar{u}	5	50992,56 P		978,05 R	
7	387,14 P \bar{u}	365,95 R	7	978,05 P		957,23 R	
9	365,95 P	341,34 R	9	957,23 P \bar{u}		930,98 R	
11	341,34 P	—	11	930,98 P		899,59 R	
13	313,43	—	13	899,59 P		862,31 R	
			15	862,31 P		819,73 R	
			17	819,73 P		771,50 R	
			19	771,50 P		—	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

6-1 Bande $\nu_0 = 51566,4$			7-1 Bande $\nu_0 = 52100,4$		
K	$R(K)$	$P(K)$	K	$R(K)$	$P(K)$
3	—	51 553,51 R	1	—	52 098,39 $R\ddot{u}$
5	51 553,51 P	538,47 R	3	52 098,39 $P\ddot{u}$	087,05 R
7	538,47 P	517,11 R	5	087,05 P	071,47 R
9	517,11 P	490,10 R	7	071,47 P	049,84 R
11	490,10 P	457,97 R	9	049,84 P	022,34 R
13	457,97 P	420,15 R	11	022,34 P	51 991,17 $R\ddot{u}$
15	420,15 P	376,49 R	13	51 991,17 $P\ddot{u}$	—
17	376,49 P	—	Ein P bzw. R hinter einer Linie bedeutet, daß P - und R -Zweig nicht getrennt gemessen sind, \ddot{u} bedeutet eine Überlagerung durch eine Linie einer andern Bande		
19	—	—			
21	—	—			
23	—	145,04 R			
25	145,04 P	—			

berechnet und dann die systematischen Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten durch Korrektur an den B' -Werten zum Verschwinden gebracht. Die benutzten B'' -Werte sind in Tab. 2 mit eingetragen.¹⁾ Für die Banden, bei denen P - und R -Zweig nicht getrennt gemessen wurden, wurde das Mittel aus den berechneten Werten mit den beobachteten ver-

Tabelle 2
Rotationskonstanten

v	\sum_g		\sum_u	
	B''	D''	B'	D'
0	1,4377	} 4,88 · 10 ⁻⁶	(0,813)	4,38 · 10 ⁻⁶
1	1,4219		0,798	
2	—	—	0,785	
3	—	—	0,770	
4	—	—	0,754	
5	—	—	0,735	
6	—	—	0,719	
7	—	—	0,702	
$\alpha'' = 0,0158$				

1) Sie weichen geringfügig von den Werten von Mecke und Baumann (Ztschr. f. Phys. 73. S. 139. 1931) ab. Die Notwendigkeit dieser Abänderung ergab sich durch Berechnung der einzelnen Zweige der atmosphärischen O_2 -Banden mit den Mecke-Baumannschen Werten. Die Rotationskonstanten B werden ja gewöhnlich aus den Kombinationsdifferenzen $\Delta_s F$ ermittelt. Es ist aber klar, daß man durch direkte Ausrechnung der Zweige einen genaueren Wert erhalten kann, weil die einzelnen Linien mit größerer Genauigkeit bekannt sind als die Differenzen.

glichen. Selbstverständlich mußten bei der Berechnung der Zweige die Rotationskonstanten D berücksichtigt werden (vgl. Tab. 2). Die Abweichungen der beobachteten Werte von den mit den endgültigen B -Werten berechneten sind als Beispiel für die 2—0 Bande, die besonders gut meßbar war, in Tab. 1 mit eingetragen. Bei den übrigen Banden sind die Abweichungen häufig etwas größer (bis zu $\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$).

Die Rotationskonstanten, die sich auf diese Weise ergeben haben, sind in Tab. 2 zusammen mit denen für den unteren Zustand zusammengestellt. Für B'_0 ist in Klammern der Wert von Lochte-Holtgreven und Dieke hinzugefügt, der allerdings aus dem glatten Verlauf der übrigen Werte merklich herausfällt.

Nach Mulliken stellen die Banden einen ${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ Übergang dar. Die Tripletttaufspaltung der einzelnen Bandenlinien konnte nicht aufgelöst werden. Die Konstanten beziehen sich also auf einen mittleren Wert.¹⁾

D. Schwingungskonstanten

Tab. 3 gibt die Nulllinien der gemessenen Banden, deren Berechnung auf Grund des oben Gesagten klar ist. Die in Klammern hinzugefügte Nulllinie der 0—0-Bande, die selbst nicht beobachtet wurde, ergibt sich unter Benutzung des von Lochte-Holtgreven und Dieke ermittelten Wertes für $\Delta G'_{1/2}$. Ossenbrüggen (a. a. O.) gibt ähnliche Tabellen, jedoch ist die hier vorliegende Genauigkeit wesentlich größer.

Tabelle 3
Nullinienschema der gemessenen Banden

v' \ v''	0	1
0	(49357,5 ₃)	—
1	50045,6 ₈	—
2	50710,7 ₅	—
3	51352,2	—
4	51969,9 ₈	50413,3 ₄
5	52562,9	51005,2 ₈
6		51566,4
7		52100,4

Der Wert für $\nu_{0,0}$ weicht ganz erheblich ab (50 cm^{-1}) von dem aus der Lochte-Holtgreven-Diekeschen Formel fol-

1) Für den Grundzustand wurde der B -Wert für die Triplettkomponente $J = K$ benutzt.

genden Wert (49407,4). Ihre Formel beruht auf Nulllinien mit ziemlich hohem v'' (11 bis 21) die Berechnung der 0-0-Bande nach dieser stellt also eine ziemlich weite Extrapolation dar. Der angegebene Wert weicht ebenfalls merklich ab von dem von Ossenbrüggen angenommenen Wert (49349,1). Er dürfte jetzt auf $\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$ genau sein.

Die Tatsache der mangelhaften Übereinstimmung des nach Lochte-Holtgreven und Dieke (a. a. O.) extrapolierten und des hier ermittelten genaueren Wertes für ν_0 zeigt, daß die Schwingungsquanten des Grundzustandes von O_2 keineswegs linear verlaufen, wie von Lochte-Holtgreven und Dieke angenommen wurde.¹⁾ Das folgt auch daraus, daß der nach ihrer Formel erhaltene Wert für $\Delta G''_{1/2}$ sehr viel größer ist (1561,6) als der sehr genaue Wert, der nach Mecke und Baumann (a. a. O.) aus den atmosphärischen O_2 -Banden folgt (1556,405).



Fig. 3.
Typus der $\Delta G''$ -Kurve

Um alle Beobachtungsdaten darzustellen, muß die Kurve für die Schwingungsquanten $\Delta G''$ von dem in Fig. 3 gezeichneten Typus sein, d. h. am Anfang eine negative und erst

später eine positive Krümmung haben. Bei einer maßstäblichen Zeichnung würde diese Form der Kurve allerdings kaum von einer Geraden zu unterscheiden sein. Deshalb ist

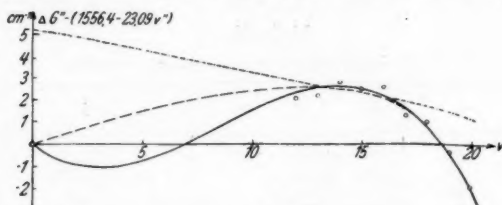


Fig. 4. Abweichung der Schwingungsquanten vom geradlinigen Verlauf

in Fig. 4 noch die Abweichung der $\Delta G''$ -Werte vom geradlinigen Verlauf ($1556,4 - 23,09 \nu''$) aufgetragen. Der berechnete

1) Die Erklärung der großen Abweichungen durch eine Störung des nullten und ersten Schwingungszustandes dürfte wohl nicht in Frage kommen, da es sich um den Grundzustand handelt und außerdem die Störung sehr groß sein müßte.

lineare Verlauf ist so gewählt, daß er für $v'' = 12$ die richtige Summe der ersten 12 Schwingungsquanten liefert ($G''_{12} = v_{0,0} - v_{0,12}$) und außerdem das genaue Mecke-Baummannsche $\Delta G''_{12}$. Der wahrscheinlichste Verlauf der Schwingungsquanten ist durch die ausgezogene Kurve dargestellt (vgl. die unten folgende Formel).¹⁾ Es ist nicht etwa möglich, dafür die einfachere gestrichelte Kurve anzunehmen, die zwar den Verlauf der von Lochte-Holtgreven und Dieke berechneten Schwingungsquanten darstellen würde, aber einen falschen Wert für den Abstand $v_{0,0} - v_{0,12}$ liefern würde.²⁾

Der genaue Verlauf der Schwingungsquanten bei kleineren v'' -Werten ist nicht so sicher, da es hier noch an genaueren Beobachtungsdaten fehlt³⁾, jedoch können die Abweichungen nicht groß sein.

Als Nulllinienformel ergibt sich aus den obigen Daten und denen von Lochte-Holtgreven und Dieke sowie von Mecke und Baumann

$$v = 49357,55 + (698,86 v' - 10,708 v'^2 - 0,194 v'^3) \\ - (1568,33 v'' - 11,993 v''^2 + 0,0517 v''^3 - 0,00143 v''^4)$$

die jedenfalls bis $v' = 7$ und $v'' = 21$ gilt.⁴⁾ Diese Formel weicht merklich von den bisher angenommenen ab. Sie hat aber den Vorzug, die vorhandenen Messungen wesentlich besser darzustellen.

Die frühere lineare Extrapolation der Schwingungsquanten ergab nach Birge und Sponer⁵⁾ für die Dissoziationswärme 6,65 Volt, während der heute vollkommen gesicherte wahre Wert 5,09 Volt ist.⁶⁾ Dieser große Unterschied hängt offensichtlich mit der beginnenden starken positiven Krümmung

1) Die Daten für die Füchtbauer-Banden (vgl. Ossenbrüggen [a. a. O.]) widersprechen dem nicht, wenn sie auch wegen geringerer Genauigkeit nicht zum Beweis herangezogen werden können.

2) Lochte-Holtgreven und Dieke selbst hatten den strichpunktiert eingezeichneten Verlauf angenommen, was auf Grund der damals vorliegenden Messungen wohl nicht anders möglich war.

3) Im Rahmen einer Neuuntersuchung des Emissionsbandenspektrums des O_2 -Moleküls, die im Darmstädter Institut ausgeführt wird, hoffen wir auf diesen Punkt nochmals zurückzukommen.

4) Für $v' = 5$ ist eine Abweichung von $2,5 \text{ cm}^{-1}$ vorhanden. — Daß sich die Gesamtheit der oberen Schwingungszustände nicht durch eine einzige Formel darstellen läßt, hat schon Birge (Trans. Farad. Soc. 25. S. 707. 1929) hervorgehoben.

5) R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. 27. S. 259. 1926.

6) G. Herzberg, Ztschr. f. phys. Chem. B 4. S. 223. 1929. — R. Frerichs, Phys. Rev. 36. S. 398. 1930. — G. Herzberg, Ztschr. f. phys. Chem. B 10. S. 189. 1930 und Naturwiss. 20. S. 577. 1932.

der $\Delta G''$ -Kurve bei großem v'' zusammen (vgl. Fig. 4). Durch Extrapolation nach der obigen Formel ergibt sich jetzt 5,67 Volt, was also wesentlich näher an den wahren Wert herankommt. Man sieht aber, daß die Krümmung noch merklich stärker werden muß, als sich aus der beobachteten Kurve mit Hilfe der üblichen Potenzdarstellung entnehmen läßt. Immerhin zeigen die vorliegenden Ergebnisse doch den Grund für den großen Fehler der linearen Extrapolation. Gleichzeitig sieht man, wie vorsichtig man sein muß bei einer Extrapolation der Schwingungsquanten sowohl in der einen wie in der anderen Richtung.

E. Zusammenfassung

Die ultravioletten Schumannschen Absorptionsbanden des O_2 werden mit großer Dispersion ausgemessen. Die Analyse ergibt eine Verbesserung der Molekülkonstanten des O_2 im Grundzustand $^3\Sigma_g^-$ und im angeregten Zustand $^3\Sigma_u^-$. Insbesondere zeigt sich, daß der Verlauf der Schwingungsquanten des Grundzustandes keineswegs linear ist, wie bisher angenommen wurde. Das erklärt die Diskrepanz zwischen dem durch lineare Extrapolation der Schwingungsquanten erhaltenen Wert für $D(O_2)$ und dem auf andere Weise ermittelten genauen Wert.

Für die Bereitstellung der Mittel des Darmstädter Instituts und für sein freundliches Interesse möchten wir Herrn Prof. Dr. H. Rau herzlich danken.

Der Helmholtz-Gesellschaft und der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir aufrichtig für die Bewilligung von Mitteln.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Februar 1934.

(Eingegangen 20. Februar 1934)